This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

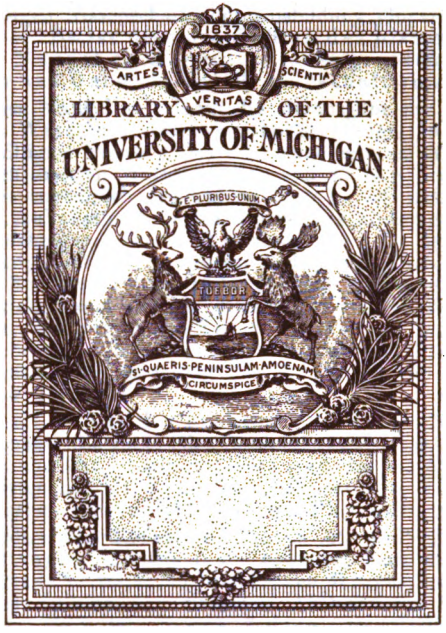
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Ankündigung.

Der grossartige Aufschwung, welchen die Naturwissenschaften in unserer Zeit erfahren haben, ist, wie allgemein anerkannt wird, nicht zum kleinsten Maasse durch die Ausbildung und Verbreitung der Unterrichtsmittel, der Experimentalvorlesungen, Laboratorien u. s. w. bedingt. Während aber durch die vorhandenen Einrichtungen zwar die Kenntniss des gegenwärtigen Inhaltes der Wissenschaft auf das erfo itblickende Mä velcher der geg ifte nur zu oft en Sinnes un eiten, auf we



exa siker der und icher Form ges lungen der Lei renden und ric ein Unter- sch die Wissen- Fo r auch ein leg nen grund- sich inzwischen ihn s ruhen in und ung harren, jen iden bilden för ungen und

Na ollen ihrem ma der Mathe- der lungen aus (ein t, Chemie halten.

vo Dr. Arthur her erden durch der esorgt wer- As ahmen: für W s Prof. Dr. (München), für Chemie

twald (Leipzig).

---

dem Gebiete der

ographie:

n zur Atomtheorie.
(30 S.) *M*—.50.
W. Ostwald.

artheorie.
(50 S.)

Digitized by Google

CHEMICAL
LIBRARY
QD
501
.B542
G5
1896

Untersuchungen

über die

GESETZE DER VERWANDTSCHAFT.

Von

CLAUDE LOUIS BERTHOLLET.

(1801.)

Herausgegeben

von

W. Ostwald.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1896.

Digitized by Google

Digitized by Google

[1]

Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft

von

Claude Louis Berthollet.

Erster Abschnitt.

Gegenstand der Abhandlung*).

1. Sollen wir je zu einer wohlbegründeten Theorie der Verwandtschaften, und dadurch zu einer gründlichen Erklärung aller chemischen Erscheinungen gelangen, so werden wir alle Umstände, welche auf die chemischen Erscheinungen Einfluss haben können, genau in Erwägung ziehen müssen. Denn die Erfahrung lehrt, dass diese Erscheinungen nichts anders, als modificirte Wirkungen der Verwandtschaftskraft[1]) sind, und dass in dieser die eigentliche Quelle aller chemischen Erscheinungen liegt.

2. Man darf nicht erwarten, dass eine solche Arbeit in dem kurzen Zeitraum, seit welchem die Chemie regelmässig und wissenschaftlich bearbeitet worden, zu einem beträchtlichen Grad von Vollkommenheit habe gelangen können.

Unter allen, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, hat sich unstreitig *Bergman* das meiste Verdienst erworben. Seine Abhandlung [2] über die Wahlverwandt-

---

*) Die Vorlesung dieser Abhandlung ist in den Sitzungen des Instituts von Cairo im Messidor, Jahr VII, begonnen worden.

180945 Digitized by Google

schaft*) empfiehlt sich nicht nur durch richtige Blicke über die Natur der chemischen Verwandtschaft, über die vereinigte oder entgegengesetzte Wirkung ihrer Kräfte, und über die Umstände, welche ihre Wirkung modificiren oder anomalisch machen können, sondern auch durch die grosse Menge der darin enthaltenen einzelnen Thatsachen. Und ob sich gleich seit den Arbeiten dieses grossen Chemikers die Menge der Beobachtungen und gründlichen Schriften sehr vermehrt hat, so kann man doch sagen, dass seine Vorstellungsart eigentlich die allgemein angenommene sei. Dies ist die Ursache, warum ich, bei den gegenwärtigen Untersuchungen, hauptsächlich sein Werk vor Augen gehabt habe.

3. Man nehme an, sagt *Bergman*, dass ein Stoff A vollständig mit einem anderen Stoff B gesättigt sei, und nenne ihre Verbindung AB. Wenn nun ein dritter Stoff C, den man hinzubringt, den Stoff A aus seiner Verbindung abscheidet, und statt seiner mit A in Verbindung tritt, so erhält man statt AB eine neue Verbindung AC. Um daher die Wahlverwandtschaft zweier Stoffe B und C gegen einen dritten A zu bestimmen, fordert er, dass man untersuchen solle, ob einer dieser Stoffe den andern aus seiner Verbindung mit dem dritten ausscheide. Er empfiehlt auch die umgekehrte Probe zu machen, d. h. zu untersuchen, ob der zweite Stoff den ersten aus seiner Verbindung mit dem dritten abscheiden könne. Er nimmt also an, es sei möglich, dass beide Versuche übereinstimmende Resultate geben können, und er schliesst nun, dass der erste Stoff eine stärkere Verwandtschaft gegen den dritten habe, als der zweite. Doch setzt er in der That hinzu, dass man von dem zersetzenden Stoffe bisweilen wohl eine sechsmal grössere Menge anwenden müsse, als zur unmittelbaren Sättigung mit dem Stoff, womit er sich zu verbinden strebt, erforderlich sein würde.

4. *Bergman*'s ganze Vorstellungsart beruht auf der Voraussetzung, dass die Wahlverwandtschaft eine unveränderliche Kraft von solcher Beschaffenheit sei, dass ein Stoff, der aus einer Verbindung durch einen andern abgeschieden ist, nicht wieder selbst durch den verdrängten Stoff abgeschieden werden könne. Man hat die Idee von der Unver-

*) De attractionibus electivis. In den Nov. act. Upsal. Vol. II. p. 159 ff. Desgl. in seinen Opusc. phys. et chem. Vol. III. p. 291 ff.

Digitized by Google

änderlichkeit dieser Kraft so weit getrieben, dass berühmte Scheidekünstler versucht haben, die Wahlverwandtschaften der verschiedenen Stoffe durch Zahlen [3] vorzustellen, welche unter einander verglichen ihre Kräfte ausdrücken sollten, und zwar unabhängig von der vorhandenen Menge.

5. Ich habe mir vorgenommen, in dieser Abhandlung zu beweisen, dass die Wahlverwandtschaften nicht als absolute Kräfte wirken, vermittelst welcher ein Stoff durch einen andern geradezu aus seiner Verbindung verdrängt werden könnte; sondern dass in allen Zusammensetzungen und Zersetzungen, welche eine Wirkung der Wahlverwandtschaft sind, sich die Unterlage der Verbindung, d. h. derjenige Stoff, auf welchen zwei andere Stoffe mit entgegengesetzten Kräften wirken, zwischen diesen beiden Stoffen theile, und dass das Verhältniss der Theilung nicht bloss von der Stärke der Verwandtschaften, sondern auch von der vorhandenen Menge der wirkenden Stoffe abhängig sei, so dass zur Hervorbringung gleicher Grade der Sättigung die Menge ersetzen kann, was der Verwandtschaft an Kraft abgeht.

Wenn ich behaupte, dass durch die Menge die Verwandtschaftskraft ersetzt werden könne, so folgt daraus, dass die Wirksamkeit eines Stoffes nach der Menge geschätzt werden müsse, welche erforderlich ist, um einen bestimmten Grad der Sättigung hervorzubringen. Ich nenne diese Menge die Masse[2]) eines Stoffes, und sehe sie als das Maass der Sättigungsempfänglichkeit verschiedener Stoffe an.

Wenn ich demnach bloss die Verwandtschaftskräfte der Stoffe vergleichen will, so werde ich meine Aufmerksamkeit auf die wägbare Menge richten müssen, welche für diesen Fall um der Vergleichung willen gleich angenommen werden muss. Will ich hingegen die wirkliche Wirksamkeit zweier Stoffe allgemein vergleichen, so muss ich auf Verwandtschaftskraft und Gewichtsmenge zugleich, d. h. auf die Masse, sehen.

6. Ich werde also für den im 3. Paragraph angenommenen Fall beweisen müssen, dass, wenn man den Stoff C auf die Verbindung AB wirken lässt, hieraus nicht geradezu die Verbindung AC entstehen werde (es müsste denn sein, dass sich ausser der Verwandtschaft auch noch andere Kräfte ins Spiel mischten), sondern dass sich A zwischen B und C im Verhältniss ihrer Verwandtschaft und ihrer Menge, d. h. im Verhältniss ihrer Massen theilen werde.

Digitized by Google

7. Ich werde mich bei den folgenden Untersuchungen hauptsächlich der Säuren und Alkalien (worunter ich auch die alkalischen Erden begreife) bedienen, weil in ihnen die stärksten Verwandtschaftskräfte liegen, welche den Einfluss [4] anderer kleiner mitwirkender Kräfte unmerklich machen können, weil ferner durch sie bisweilen vergleichbare Grade der Sättigung hervorgebracht werden, und weil sie endlich leicht erkennbare Resultate geben. Aber die Folgerungen, welche ich aus ihren Eigenschaften herleiten werde, können auf alle Arten von Verbindungen angewendet werden; und mehrere Beispiele, die ich anführen werde, werden zeigen, dass der festgesetzte Grundsatz auf alle chemische Wirkungen der Körper anwendbar sei.

Zuerst werde ich durch directe Versuche beweisen, dass die chemische Wirksamkeit solcher Körper, die in Gegenwirkung auf einen Stoff begriffen sind, nicht bloss von ihrer Verwandtschaft, sondern auch von ihrer Quantität abhängig sei. Dann werde ich eine Auswahl verschiedener Arten von Beobachtungen zusammenstellen, welche zur Bestätigung unseres Grundsatzes dienen und den Umfang seiner Anwendbarkeit bemerklich machen werden. Ich werde ferner die Umstände, welche die Anwendbarkeit des Grundsatzes modificiren, und die Eigenschaften der Körper, welche der chemischen Wirksamkeit derselben förderlich oder hinderlich sind, und welche auf die Verhältnisse der entstehenden Verbindungen Einfluss haben können, untersuchen. Ich werde diese Betrachtungen auf die zusammengesetzten Verwandtschaften, und auf die Verwandtschaften zusammengesetzter Stoffe anwenden. Mit einem Worte: ich werde überhaupt eine feste Grundlage zur allgemeinen und besondern Theorie der chemischen Erscheinungen zu legen suchen.

Digitized by Google

Zweiter Abschnitt.

Versuche, welche beweisen, dass bei der Wahlverwandtschaft die beiden entgegengesetzt wirkenden Stoffe denjenigen, der die Unterlage der Verbindung ist, unter sich theilen.

1. Gleiche Theile Kali, und schwefelsauren Baryt liess ich in einer geringen Menge Wasser anhaltend kochen. Das Kali war vermittelst des Alkohol bereitet, und enthielt nicht eine Spur von Kohlensäure. Ein ebenso bereitetes Kali ist bei allen folgenden Versuchen angewendet worden. Die Abkochung geschah in einer Retorte, also in Berührung mit der Luft. Sie wurde bis zur Trockne fortgesetzt. Der Rückstand wurde erst mit Alkohol behandelt, um das Kali aufzulösen, dann mit Wasser, wodurch ich eine Auflösung erhielt, welche noch alkalische Eigenschaften zeigte. Der [5] freie alkalische Stoff der letzteren wurde mit Essigsäure gesättigt, worauf nach vorgängiger Abdampfung eine sehr beträchtliche Menge kleiner Krystalle anschoss, welche alle Eigenschaften des schwefelsauren Kali zeigten. Es war also der schwefelsaure Baryt zum Theil durch das Kali zersetzt worden, und die Schwefelsäure hatte sich zwischen den beiden Grundlagen getheilt.

2. Schwefelsaures Kali wurde mit einem gleichen Gewichte Kalkerde einem ähnlichen Versuch unterworfen. Aus dem trocknen Rückstande wurde das Kali durch Alkohol ausgezogen. Der nunmehrige Rückstand mit Wasser behandelt, lieferte eine obgleich nur geringe Quantität von schwefelsaurer Kalkerde, nebst schwefelsaurem Kali.

3. Ein Theil kleesaure Kalkerde und zwei Theile Kali wurden mit einer geringen Menge Wasser bis zur Trockne im Kochen erhalten, und darauf das freie Kali durch Alkohol abgesondert. Der Rückstand wurde mit Wasser behandelt, und gab durch Abdampfung Krystalle, welche alle Kennzeichen des kleesauren Kali hatten.

4. Ein Theil kleesaure Kalkerde wurde mit zwei Theilen Salpetersäure im Kochen erhalten, bis der Rückstand trocken war. Von diesem Rückstand löste der Alkohol einen Theil auf, und die Auflösung gab mit Kleesäure einen reichlichen Niederschlag. Dies war ein Beweis, dass sich salpetersaure

Digitized by Google

Kalkerde gebildet hatte, die durch den Weingeist war aufgelöst worden.

5. Ein Theil phosphorsaure Kalkerde und zwei Theile Kali wurden mit wenig Wasser bis zur Trockne im Kochen erhalten. Der Rückstand wurde erst mit Alkohol behandelt, um den alkalischen Theil abzusondern, und darauf mit Wasser. Aus der letzten Auflösung erhielt man vermittelst der Abdampfung Krystalle von phosphorsaurem Kali. Die nach dieser Krystallisation rückständige klare Flüssigkeit enthielt noch überschüssiges Alkali. Nachdem dieses durch Salpetersäure gesättigt worden, fällte Kalkwasser und Barytwasser aus der Flüssigkeit einen reichlichen Niederschlag. Ein Beweis, dass sie noch phosphorsaures Kali enthielt, durch dessen [6] Zersetzung sich phosphorsaure Kalkerde, und phosphorsaurer Baryt bildete.

6. Gleiche Theile von Kali und von sehr fein zerriebener kohlensaurer Kalkerde wurden anhaltend mit einer Quantität Wasser gekocht. Die filtrirte und völlig klare Flüssigkeit brauste ziemlich lebhaft mit Säuren auf. Nach geschehener Abdampfung wurde das überschüssige Alkali durch Alkohol ausgezogen, und so blieb eine Materie übrig, die alle Kennzeichen des kohlensauren Kali hatte.

7. Gleiche Theile von Natron und schwefelsaurem Kali wurden mit einer Quantität Wasser bis zur Trockne eingekocht, und der Rückstand erst mit Alkohol, dann mit Wasser behandelt. Das durch den Alkohol ausgezogene Alkali wurde mit Schwefelsäure gesättigt, und gab dann vermittelst der Abdampfung schwefelsaures Natron, nebst einem Antheil von schwefelsaurem Kali. Die wässrige Auflösung des Rückstandes aber gab nach der Abdampfung nicht nur Krystalle von schwefelsaurem Kali, sondern auch eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Natron.

8. Man sieht, dass in allen diesen Versuchen, Grundlagen, von denen man behauptet, dass sie mit den Säuren sehr starke, und schwer zu trennende Verbindungen bilden, dennoch aus dieser Verbindung, durch eine andere Grundlage, der man eine schwächere Verwandtschaft zuschreibt, zum Theil abgeschieden worden, so dass sich die Säure zwischen den beiden Grundlagen theilte. Eben so sieht man Säuren, die aus der Verbindung mit einer Grundlage, durch andere Säuren, deren Verwandtschaft man als schwächer ansieht, theilweise abge-

Digitized by Google

schieden worden, so dass sich die Grundlage zwischen den beiden Säuren theilte.

Wenn man den zersetzenden Stoff nur in geringer Menge anwendet, so erfolgt keine merkliche Wirkung. Wenn ich aber schwefelsauren Baryt wiederholt mit neuen Portionen Kali behandelte, und jedesmal vorher den abgeschiedenen Baryt, und das gesättigte Kali durch Auslaugen hinwegschaffte, so kam ich bald dahin die Zersetzung beinahe vollständig zu machen. Die Wirkung ist also um desto grösser, je grösser die Menge des Stoffes ist, den man zum Zersetzen anwendet.

[7] Eine Folge hiervon ist, dass, wenn man nach *Bergman*'s Vorschrift die sechsfache Menge dessen, was zur Sättigung der Säure oder Grundlage nöthig wäre, anwendet, man eine Zersetzung erhält, die man leicht für vollständig halten kann, indem die Unterlage der Verbindung nur einen geringen Theil des Stoffs, mit welchem sie verbunden war, an sich behält, und dieser geringe Theil kann sich leicht der Wahrnehmung gänzlich entziehen. Hätte aber *Bergman* mit Sorgfalt die entgegengesetzte Probe gemacht, die er selbst empfiehlt, so würde er gesehen haben, dass man auch durch sie eine Zersetzung erhält, wie die oben beschriebenen Versuche beweisen.

In dem Versuch §. 4 hatte die Salpetersäure der Kleesäure einen Theil der Kalkerde entzogen, der andere aber war mit der Kleesäure in Verbindung geblieben. Nachdem aber die beiden neuen Verbindungen getrennt waren, wurde zu der, welche aus Salpetersäure und Kalkerde bestand, eine Kleesäure gesetzt, welche noch durch keine Sättigung geschwächt war; daher entstand ein Niederschlag. Die Kalkerde theilte sich nochmals zwischen den beiden Säuren.

In dem Versuch §. 5 hatte sich die Phosphorsäure zwischen der Kalkerde und dem Kali getheilt, und dem phosphorsauren Kali war das überschüssige Kali entzogen worden. Als hierauf eine kleine Quantität Kalkerde und Baryt hinzukam, bewirkten auch diese eine neue Theilung der Phosphorsäure.

9. Es ergiebt sich also aus allen diesen Versuchen, von denen wir in der Folge mehrere Umstände untersuchen werden, dass, wenn ein Stoff auf eine Verbindung wirkt, sich die Unterlage dieser Verbindung zwischen den beiden auf sie wirkenden Stoffen theile, und dies nicht nur im Verhältniss der inneren Stärke ihrer Verwandtschaft, sondern auch im Verhältniss ihrer Menge. Man muss die beiden einwirkenden

Digitized by Google

Stoffe als zwei entgegengesetzte Kräfte ansehen, welche, so lange ihre Wirksamkeit dauert, sich in die Unterlage der Verbindung im Verhältniss ihrer gesammten Wirksamkeit theilen, und diese hängt nicht bloss von der innern Stärke ihrer Verwandtschaft, sondern auch von ihrer Quantität ab; so dass eine Veränderung der Quantität auch eine Veränderung in der Wirkung hervorbringt. Diese zusammengesetzte [8] Wirkung der Verwandtschaft und der Menge ist das, was wir oben (I. 5) die Masse genannt haben.

10. Aus den bisherigen Bemerkungen ergiebt sich die Folgerung, dass die Wirksamkeit eines Stoffes auf eine Verbindung in eben dem Maasse abnimmt, in welchem sich derselbe der Sättigung nähert: denn man kann alsdann diesen Stoff betrachten als zusammengesetzt aus einem Theil, der schon zur Sättigung gelangt ist, und einem andern, der noch frei ist. Der erste ist als müssig anzusehen, der andere fährt fort auf den Rest der Verbindung zu wirken, nimmt aber in dem Maasse ab, in welchem die Sättigung zunimmt: im Gegentheil wächst die Wirksamkeit des ausgeschiedenen Stoffes in dem Maasse, in welchem seine Menge zunimmt; die Menge des wirkenden Stoffes wird also auf dieser Seite immer grösser[3]). Die Wirkung dauert fort, bis diese beiden entgegengesetzten Kräfte zu dem Zustand eines Gleichgewichts gelangt sind.

11. Eine andere Folge ist: dass, wenn sich ein Stoff in der Gestalt eines Niederschlags ausscheidet, er einen Theil desjenigen Stoffes an sich behalten wird, mit dem er vorher verbunden war. Denn jeder Theil des Niederschlages musste einem gewissen Theil des Fällungsmittels weichen, und in dem Augenblick der Zersetzung musste sich die Unterlage der Verbindung im Verhältniss der wirkenden Massen theilen.

Digitized by Google

Dritter Abschnitt.

Beobachtungen, welche dem Grundsatz von der Wirksamkeit im Verhältniss der chemischen Masse zur Bestätigung dienen.

1. Ich werde hier mehrere Fälle von verschiedener Art, bei welchen die Wirkung einer Wahlverwandtschaft stattfindet, durchgehen, um zu zeigen, wie genau unser Grundsatz von der Wirksamkeit im Verhältniss der chemischen Masse alle Erscheinungen erkläre.

Wenn man kohlensaures Kali mit Kalkerde behandelt, so ist man nicht im Stande dem Kali alle Kohlensäure zu entziehen, selbst dann nicht, wenn man die Arbeit mit neuen Portionen von Kalkerde [9] öfters wiederholt. Dampft man die Lauge ab, so wird man sie immer noch mit Säuren aufbrausend finden. Denn so lange das Kali mit der Kalkerde zugleich wirkt, widersetzt es sich der Wirkung derselben, und je mehr Kohlensäure die Kalkerde hinweggenommen hat, desto kräftiger wirkt die Kraft des Kali, um seine Verbindung mit der noch übrigen Kohlensäure zu erhalten (II. 10).

Wenn sich die Wirksamkeit der Kalkerde mit dem Widerstande des Kali ins Gleichgewicht gesetzt hat, so kann man nach vorgängiger Durchseihung und Abdampfung, durch eine schwache Verwandtschaft denjenigen Antheil des Kali absondern, welcher in Vergleichung mit dem Zustande des neutralen kohlensauren Kali überschüssig ist, d. i. alles dasjenige Kali, welches durch keine hinlängliche Menge von Kohlensäure geschützt wird. Der Weingeist ist zu diesem Zweck tauglich, und bewirkt eine Scheidung. Denn das kohlensaure Kali bleibt in der noch übrigen kleinen Quantität Wasser aufgelöst, indess das freie Kali in Verbindung mit dem Weingeist oben aufschwimmt. Man kann das so abgeschiedene kohlensaure Kali von neuem mit Kalkerde behandeln, und man bringt es durch diese zweite Arbeit auf eine so geringe Quantität zurück, die als nichts angesehen werden darf.

Wir haben oben (II. 6) gesehen, dass auch die entgegengesetzte Erscheinung hervorgebracht werden könne. Denn behandelt man umgekehrt kohlensaure Kalkerde mit Kali, erneuert zu wiederholten Malen diesen Zusatz, und sondert zugleich die freigewordene Kalkerde ab, so gelangt man endlich

Digitized by Google

dahin, dass die Kalkerde nur eine ganz unbedeutende Menge von Kohlensäure an sich behält. Der ganze Unterschied der Resultate beruht in der verschiedenen Menge beider Stoffe, die man anwenden muss, um die entgegengesetzte Wirkung hervorzubringen.

2. Ich habe im vorigen Paragraph gesagt, dass der Weingeist dasjenige Kali, welches in Vergleichung mit dem Zustand des kohlensauren Kali überschüssig ist, auflöse; in der That aber hört die Wirkung des Weingeistes schon früher auf. Denn das kohlensaure Kali ist nicht schlechthin mit dem überschüssigen Kali, welches die Krystallisation von jenem hindert, vermengt, sondern sie bilden zusammen eine Verbindung, die man eine alkalisirte Verbindung nennen könnte, so wie man einen Ueberschuss der Säure durch den Zusatz [10] gesäuert ausdrücken kann. Das Kali theilt sich zwischen dem kohlensauren Kali und dem Weingeist im Verhältniss der Kräfte, mit welchen beide wirken.

Wenn man also ein alkalisirtes kohlensaures Kali mit Weingeist behandelt, so kann man ihm nur einen Theil des überschüssigen Kali entziehen. Der Rückstand erlangt in der That die Eigenschaft zu krystallisiren, aber sehr bald zieht er auch die Feuchtigkeit aus der Luft an, und zerfliesst, wie viel man auch Weingeist angewendet habe, um ihm das überschüssige Kali zu entziehen; so dass man, wenn man eine vollständige kohlensaure Verbindung erhalten will, die Sättigung mit Kohlensäure vollenden muss.

Auch die übrigen Neutralsalze haben eben so die Eigenschaft einen Antheil von Kali, der in Ansehung des Neutralisationspunktes überschüssig ist, an sich zu halten. Daher kommt es, dass in den meisten Versuchen des zweiten Abschnittes, wo das Alkali durch Weingeist abgeschieden wurde, das hernach angewendete Wasser doch noch einiges Laugensalz enthielt. Diese Eigenschaft der Salze verdient bei Analysen Aufmerksamkeit. Denn wenn man glaubt ein Laugensalz durch Weingeist abgesondert zu haben, so kann man auf doppelte Art irren, in der Menge des Laugensalzes, und in der Menge des Stoffes, wovon es abgesondert worden.

3. Man nimmt an, dass die Schwefelsäure eine stärkere Verwandtschaft gegen Kalkerde habe, als die Phosphorsäure. Man hat daher geglaubt, dass es möglich sei, durch die erstere die phosphorsaure Kalkerde gänzlich zu zersetzen, und dadurch eine Phosphorsäure zu erhalten, welche nach

Digitized by Google

dieser Operation bloss eine gewisse in der Phosphorsäure auflösliche Menge von schwefelsaurer Kalkerde enthielte. Indessen hat ein vortrefflicher Chemiker, *Vauquelin*, gezeigt, dass die Phosphorsäure selbst bei dieser Arbeit einen Theil Kalkerde an sich behalte, und dass man das Product dieser Arbeit eigentlich eine gesäuerte phosphorsaure Kalkerde nennen müsse*).

Die Schwefelsäure kann der Phosphorsäure nur einen Theil derjenigen Kalkerde entziehen, die mit ihr [11] in der phosphorsauren Kalkerde verbunden ist. Die Grösse dieses Theils ist aber nicht beständig, so dass man sich irren würde, wenn man nur zwei Stufen der Sättigung annehmen wollte, eine für die phosphorsaure Kalkerde, die andere für die gesäuerte phosphorsaure Kalkerde. Sie steht vielmehr im Verhältniss mit der angewendeten Schwefelsäure. Die Menge der Schwefelsäure aber hat ihre Grenzen, weil eine Absonderung der sich bildenden schwefelsauren Kalkerde möglich bleiben muss. Denn wendet man zu viel Säure an, so wird die schwefelsaure Kalkerde durchaus auflöslich; oder vielmehr sie bildet sich gar nicht, und man wird die Kalkerde nicht absondern können, weil die Krystallisation der schwefelsauren Kalkerde unmöglich geworden ist.

4. Die Thonerde ist ohne Zweifel eine der schwächsten Grundlagen, folglich ein Stoff, der nur sehr wenig Kraft anwenden kann, um sich in seinen Verbindungen zu erhalten. Demohngeachtet, wenn man schwefelsaure Thonerde auf die gewöhnliche Art durch Ammonium zersetzt, so behält der Niederschlag, wenn man ihn gleich nach der Fällung mit Ammonium digerirt, dennoch eine ziemliche Menge Schwefelsäure an sich, welche in folgendem Versuche bemerklich wird.

Wenn man diesen Niederschlag in Salzsäure auflöst, so bemächtigt sich diese der überschüssigen Thonerde, und bildet damit ein nicht krystallisirbares Salz, so dass man bloss eine durchsichtige Flüssigkeit erhält. Giesst man zu dieser aufgelösten salzsauren Baryt, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Lässt man aber jene Flüssigkeit ohne allen Zusatz verdampfen, und hält sie in einer niedrigen Temperatur, so bilden sich, wenn sie genugsam in

*) Journal de l'école polytechnique. *Fourcroy* und *Vauquelin* haben seitdem eine interessante Abhandlung über diesen Gegenstand geliefert. (Mém. de l'Inst. t. II.)

Digitized by Google

die Enge gebracht ist, schöne Krystalle von schwefelsaurer Thonerde[4]).

Die Thonerde behält also, indem sie sich niederschlägt, nicht allein einen Antheil von Schwefelsäure zurück, welcher ihrer chemischen Masse, verglichen mit der Masse des entgegengesetzten Stoffes, proportional ist, sondern sie behält auch den Antheil von Alkali an sich, der bekanntlich zur Krystallisation der schwefelsauren Thonerde nothwendig ist. Fällt man sie aber nicht aus einer Auflösung von gemeinem Alaun, sondern aus einer solchen, die kein Alkali enthält, so zieht sie selbst [12] aus dem Fällungsmittel etwas Alkali an: denn nach dieser Operation ist sie im Stande Krystalle von schwefelsaurer Thonerde zu liefern, wenn man durch eine Säure die überschüssige Thonerde absondert.

Es folgt hieraus, erstlich, dass man sich bei chemischen Analysen irrt, wenn man das Gewicht des durch Ammonium bewirkten Niederschlags für das wirkliche Gewicht der Thonerde nimmt, die in einer Auflösung enthalten war. Man muss durch genaue Versuche die Menge der Säure und des Laugensalzes bestimmen, die mit der Thonerde verbunden bleiben, und diese von dem Gewichte des Niederschlages abziehen.

Zweitens, in Versuchen, wo man von einem Niederschlag aus Alaun Gebrauch macht, und ihn als reine Thonerde ansieht, kann man sich in den Resultaten durch die Wirkungen der noch rückständigen Schwefelsäure und des Laugensalzes täuschen. Und es hat z. B. das Ansehen, als ob die leichte Auflöslichkeit in den feuerbeständigen Laugensalzen, die sich bei der aus Säuren gefällten Thonerde findet, von dem Antheil der Säure, den sie enthält, herrühre[5]).

5. Ich erinnere mich, dass ich mir einst eine reine Talkerde durch Fällung aus schwefelsaurer Talkerde, vermittelst des Kali, bereiten wollte, und ich setzte zu dem Ende den Niederschlag mit Kaliwasser in Digestion, und süsste ihn dann aus. Die so bereitete Talkerde setzte ich einem starken Feuer aus, und erstaunte, als ich nachher einen sehr merklichen hepatischen Geschmack bei ihr wahrnahm. Ich wiederholte den Versuch mit Sorgfalt, erhielt aber eben den Erfolg. Der Grund lag darin, dass die Talkerde etwas Schwefelsäure behalten hatte, die durch die starke Hitze zersetzt wurde, so dass nun eine Schwefel-Talkerde entstand. Und weil der Schwefel nur in geringer Menge vorhanden war, so hielt

Digitized by Google

ihn die Talkerde fest, ob er gleich nur wenig Verwandtschaft gegen diese Erde hat.

Es ergiebt sich also auch hieraus, dass man sich bei chemischen Analysen irren könne, wenn man für das wirkliche Gewicht der in einem zusammengesetzten Stoffe enthaltenen Talkerde das Gewicht des Niederschlags nimmt, den man vermittelst einer Wahlverwandtschaft daraus abscheidet.

[13] 6. Die atmosphärische Luft löst die Kohlensäure auf, und da diese durch die Verbindung mit der Luft ihren elastischen Zustand wieder erlangt, so entsteht durch diese Auflösung eine Vergrösserung des Volums[6]). Wenn man daher kohlensaures Wasser in einem verschlossenen Gefässe mit etwas atmosphärischer Luft in Berührung lässt, so merkt man, dass die Luft beim Eröffnen mit Kraft heraus dringt. Lässt man daher kohlensaures Wasser an der Luft stehen, so nimmt dieselbe nach und nach so lange Kohlensäure hinweg, bis ihre Wirkung mit der Wirkung des Wassers ins Gleichgewicht kommt.

Umgekehrt nimmt Wasser, welches von Kohlensäure leer ist, einen Theil davon aus der Luft an, wenn sie in höherem Grade damit gesättigt ist, und diese Wirkung dauert fort, bis ein Gleichgewicht der Kräfte eintritt. Kalkwasser bewirkt eben das noch kräftiger. Aber dennoch ist es nicht vermögend, der Luft alle Kohlensäure zu entziehen. Doch bringt es dieselbe auf eine so geringe Menge, dass man sie in der That unbedenklich für nichts achten kann; einige seltene Fälle ausgenommen, z. B. bei der Bildung des Wassers. Denn wenn das Sauerstoffgas, welches man anwendet, einige Kohlensäure enthält, sie sei ihm nun durch den Stoff, woraus man es entwickelt hat, mitgetheilt, oder erst während der Entbindung entstanden, so ist man nicht im Stande, dieselbe gänzlich abzuscheiden, und die kleine darin enthaltene Quantität wird nach der Verbrennung, wodurch sich der Sauerstoff mit dem Wasserstoff verbindet, selbst dann merklich, wenn das Wasserstoffgas gar keine Kohle enthielt, aus dem während des Verbrennens hätte Kohlensäure entstehen können.

7. Das was hier in Ansehung der Kohlensäure bemerkt worden, zeigt sich oft noch auffallender bei solchen Stoffen, welche einen geringeren Grad von Elasticität besitzen, aber die Eigenschaft haben, sich mit der Luft zu verbinden. Daher der Geruch, den viele Stoffe verbreiten. Setzt man

Digitized by Google

Aether in Berührung mit atmosphärischer Luft, so theilt er sich zwischen dem Wasser, womit er allezeit verbunden ist, und der Luft nach Maassgabe der von beiden vorhandenen Menge, und der Theil, welchen die [14] Luft auflöst, nimmt gasförmigen Zustand an. Setzt man nun ferner die Verbindung von Luft und Aether einer hinlänglich grossen Menge Wasser aus, so nimmt dasselbe einen Theil des Aethers auf, und die Vermehrung von dem Umfang der Luft verschwindet, oder wird unmerklich.

8. Obgleich die Salzsäure weit mehr Verwandtschaft gegen das Wasser hat, als die Kohlensäure und der Aether zu haben scheinen, so bemerkt man doch eine beträchtliche Umfangsvermehrung, wenn man concentrirte Salzsäure mit Luft, die durch Quecksilber gesperrt ist, in Berührung bringt und diese Vermehrung verschwindet wieder, wenn man diese Luft mit reinem Wasser in Berührung bringt.

Riechende Flüssigkeiten verlieren allmählich ihren Geruch, wenn man sie der Luft aussetzt. Aber je mehr das Wasser von dem riechenden Stoffe verliert, mit desto stärkerer Kraft wirkt es auf den noch übrigen[7]), bis sich endlich zwischen der Wirkung des Wassers und der Luft ein Gleichgewicht bildet. Dann hört die Flüssigkeit auf zu riechen, ob sie gleich noch eine gewisse Menge des riechenden Stoffes enthält.

9. Die Beobachtungen, welche wir in diesem Abschnitt vorgetragen haben, und die sich leicht vervielfältigen liessen, dienen zur Bestätigung der Sätze, die wir aus den Versuchen des vorigen Abschnittes abgeleitet haben. Diese, wie jene, zeigen, dass sich bei Wirkungen der Wahlverwandtschaft die Unterlage der Verbindung zwischen den beiden Stoffen, die auf dieselbe wirken, im Verhältniss der Kräfte, mit denen sie zugleich wirken können, theile.

Ein Umstand, welcher besondere Aufmerksamkeit verdient, und welcher besonders beweist, dass die chemischen Wirkungen eben sowohl von der Quantität, als von der Verwandtschaft der Stoffe abhängen, ist dieser, dass man, um entgegengesetzte Resultate zu erhalten, nur die Quantität der Stoffe ändern darf.

Ich habe oben (II. 4) gesagt, dass die Salpetersäure der kleesauren Kalkerde einen Theil der Kalkerde entzogen habe. Nachdem die beiden Verbindungen gesondert, und der gesäuerten salpetersauren Kalkerde Kleesäure zugesetzt war,

Digitized by Google

deren Wirksamkeit noch durch keine damit verbundene Kalkerde geschwächt war, so erfolgte ein Niederschlag, indem sich die Kalkerde von neuem zwischen den beiden Säuren theilte.

Im § 5 des [15] zweiten Abschnittes theilte sich die Phosphorsäure zwischen der Kalkerde und dem Kali. Das überschüssige Kali wurde von dem phosphorsauren Kali abgesondert. Nun bewirkte die freie Kalkerde eine neue Theilung der Phosphorsäure; so dass die Verbindung, welche zum Theil durch die Wirkung des einen Stoffes zerstört war, durch Hinzukunft des entgegengesetzten Stoffes zum Theil wieder hergestellt wurde.

Die Beobachtungen der §§ 6, 7, 8, im gegenwärtigen Abschnitt zeigen auf ähnliche Art entgegengesetzte Wirkungen, welche durch veränderte Quantität der Stoffe hervorgebracht werden.

Die Beobachtungen § 5 und 6 bestätigen die oben II. 11 vorgetragene Folgerung über die Natur der Niederschläge, die durch Wahlverwandtschaften hervorgebracht werden, dass man sie nämlich als Verbindungen ansehen müsse, die durch Theilung einer Unterlage zwischen zwei entgegengesetzt wirkenden Stoffen entstanden sind.

Vierter Abschnitt.

Von den Modificationen der chemischen Wirkungen durch die Unauflöslichkeit der Stoffe.

1. Es ist nöthig, nunmehr diejenigen Eigenschaften der Körper nach der Reihe in Erwägung zu ziehen, welche im Stande sind, einen Erfolg, der nach dem in den vorigen Abschnitten festgestellten Grundsatz statt haben sollte, abzuändern.

Wenn Stoffe, die auf einander wirken, ihre ganze Kraft äussern sollen, so ist nöthig, dass alle Theile das ihrige zur Wirkung beitragen. Sie müssen sich daher im Zustande der Flüssigkeit befinden. Denn wenn auch alsdann nicht alle Theile gleichzeitig wirken könnten, so können doch die Theile, welche am meisten, und die, welche noch am wenigsten

Digitized by Google

gewirkt haben, bald zu dem Zustand einer gleichförmigen Sättigung gelangen, besonders, wenn man Schütteln und Wärme zu Hülfe nimmt; und wofern sich kein Niederschlag bildet, so gelangt die ganze Mischung bald zu einem ganz gleichförmigen Zustand. Bisweilen entstehen aber auch Niederschläge, oder die Stoffe, die man in Wirksamkeit setzt, sind nicht flüssig, oder sie besitzen nur einen geringen Grad von Auflöslichkeit. Es ist daher nöthig, zu untersuchen, was die [16] Unauflöslichkeit in den verschiedenen Fällen, wo sie vorkommen kann, für Einfluss auf die chemischen Wirkungen haben werde: wobei wir aber die Ursache, durch welche sie entsteht, und wovon wir erst im folgenden Abschnitt reden werden, vor jetzt nicht in Erwägung ziehen wollen.

2. Wenn derjenige Stoff, durch welchen man auf eine Verbindung wirken will, unauflöslich ist, so ist klar, dass nur ein geringer Theil desselben wirksam sein kann. Denn nur die berührten Oberflächen sind es, die wirken können, und sie können bloss auf diejenigen Theile der widerstehenden Flüssigkeit wirken, die sich in ihrem Wirkungsraum befinden. Und während die festen Theile diese schwache Kraft äussern, wächst der Widerstand der Flüssigkeit in eben dem Maasse, in welchem die Zersetzung vorschreitet (II. 10).

3. Hat derjenige Stoff, welcher auf eine Verbindung wirken soll, einige Auflösbarkeit, so hängt seine Wirksamkeit theils von den aufgelösten Theilen, theils von den noch festen ab. Hieraus folgt aber, dass er nicht im Verhältniss der ganzen angewendeten Menge wirkt. Die Kalkerde z. B. wirkt theils durch die aufgelösten, theils durch die nicht aufgelösten Theile, aber wahrscheinlich rührt der grösste Theil der Wirkung nur von den ersteren her. Verdoppelt man die Menge der Kalkerde, die man in einem Versuch anwendet, ohne die Menge der Flüssigkeit zu vermehren, so wird die Menge der aufgelösten Kalkerde wenig zunehmen, oder vielmehr, sie wird sich vermindern, indem ein Theil des Wassers von der zugesetzten Kalkerde angezogen wird, so dass die Wirkung durch jene Vermehrung der Kalkerde sehr wenig zunehmen kann[8]).

4. Wird eine unauflösliche Verbindung durch eine Flüssigkeit angegriffen, so verschwinden die Unbequemlichkeiten der Unauflöslichkeit bald, wofern der unauflösliche Stoff von der Art ist, dass er durch den Verlust eines seiner Bestandtheile auflöslich wird. Dieser Fall ereignet sich, wenn phosphor-

Digitized by Google

saure Kalkerde der Wirkung einer Säure ausgesetzt wird. Jeder Theil, der in den Wirkungsraum der Säure kommt, geht in den Zustand der gesäuerten phosphorsauren Kalkerde über und wird flüssig. Die Wirkung geht rasch vor sich, und die entgegengesetzten Stoffe befinden sich bald beide in dem Zustand der Flüssigkeit.

5. Wenn derjenige Stoff, den man ausscheidet, unauflöslich [17] wird, so nimmt der Niederschlag einen Theil des Stoffes, mit dem er vorher verbunden war, mit sich, und zwar im Verhältniss der Kräfte, die in dem Augenblick, da der Niederschlag entstand, wirken konnten (II. 11, III. 9). Er entzieht sich beinahe gänzlich der chemischen Wirkung, und man hat daher bis zu Ende der Operation nicht mehr Fällungsmittel anzuwenden, als gerade zur Hervorbringung des Niederschlags nöthig ist. Dieser Fall ereignet sich, wenn man schwefelsaure Thonerde durch Ammonium oder Kalkerde zersetzt.

Nicht so verhält es sich, wenn der ausgeschiedene Stoff den flüssigen Aggregatzustand annimmt. Dann wächst der Widerstand in eben dem Maasse, in welchem die Zersetzung vorschreitet. Daraus folgt, dass, wenn der Stoff, den man einer Verbindung entgegensetzt, wenig auflöslich ist, und daher nur in geringer Menge wirken kann, während der ausgeschiedene Stoff flüssig bleibt, die Zersetzung schnell zum Stillstand gelangen müsse, wie auch immer die Verwandtschaften sein mögen, weil sich die Theilung nicht bloss nach den Verwandtschaften, sondern auch nach der wirkenden Menge richtet. Als ich daher oben (II. 2) schwefelsaures Kali mit Kalkerde behandelte, musste die Wirkung zum Stillstand gelangen, sobald die sämmtliche vorhandene Schwefelsäure zwischen dem Kali und der Kalkerde im Verhältniss ihrer Verwandtschaften, und der Menge von beiden, die auf die Säure wirken konnte, d. h. im Verhältniss ihrer Massen getheilt war.

Ueberhaupt, um über den respectiven Zustand solcher Verbindungen urtheilen zu können, welche flüssig bleiben, wenn zwei Stoffe mit entgegengesetzten Kräften wirken, muss man diejenige Menge von jeder in Erwägung ziehen, welche sich in dem Zustand befindet, wirken zu können. Von ihr hängt die Theilung desjenigen Stoffes ab, auf welchen die Kräfte wirken [9]).

6. Der Unterschied von dem specifischen Gewichte des

Digitized by Google

unauflöslichen Stoffes und der Flüssigkeit hat Einfluss auf ihre beiderseitige Wirkung, auch selbst dann, wenn man Schütteln und Wärme zu Hülfe nimmt: denn er bewirkt ein stetes Bestreben des unauflöslichen Stoffes, sich von der Flüssigkeit zu trennen und ihn der Kraft, die auf ihn gerichtet ist, zu entziehen. Dies ist ein Umstand, der zwischen dem schwefelsauren Baryt und der Thonerde einen Unterschied macht.

[18] Ich habe oben die gefällte Thonerde bloss für den Augenblick des Entstehens in Betrachtung gezogen (III. 4). Wendet man aber das Ammonium in überflüssiger Menge an, so bleibt alles, was denjenigen Sättigungsgrad erreicht hat, auf welchen die Thonerde bei dem ersten Angriff gebracht wird, in Wirksamkeit, so lange Berührung stattfindet. Und da die gefällte Thonerde lange in der Flüssigkeit schwebend bleibt, und dieser Zustand durch Schütteln verlängert werden kann, so behält auch das freie Ammonium lange seine Wirksamkeit auf die abgesonderten Theilchen, um allmählich zwischen den entgegengesetzten Kräften ein Gleichgewicht hervorzubringen. Schwefelsaurer Baryt hingegen entzieht sich der ferneren Einwirkung, sobald er entstanden ist.

7. Aus dem, was im § 5 gesagt worden, folgt, dass, wenn ein flüssiger Stoff auf einen andern, der fest ist, wirkt, oder wenn sich bei der Operation ein Niederschlag bildet, die Wirksamkeit der Flüssigkeit, oder die Masse, durch welche sie wirken kann, nicht durch die Gewichtsmenge derselben, sondern durch den Grad ihrer Concentration bestimmt werde. Die Grenze der möglichen Zersetzung findet sich dann, wenn die Flüssigkeit bei der stärksten Concentration deswegen nicht vermögend ist, weiter zu wirken, weil der Widerstand der entgegenwirkenden Kraft gross genug geworden ist, um ihr nichts weiter von der Unterlage der Verbindung abzutreten.

8. Wenn die Unauflöslichkeit hindert, dass die Verhältnisse, welche durch die entgegengesetzten (Verwandtschafts-) Kräfte entstehen sollten, nicht entstehen können, so verzögert sie selbst die Entstehung derer, die entstehen können. Sie kann daher leicht bei dem Anfang einer Operation durch die Erscheinungen, die sie hervorbringt, täuschen. Wenn man z. B. concentrirte Schwefelsäure zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kali oder irgend einem Salze, das viel Wasser zur Auflösung erfordert, giesst, so verbindet sich die Säure

Digitized by Google

sogleich mit dem Wasser, und das Salz fällt, seiner Flüssigkeit beraubt, nieder. Setzt man aber die Arbeit fort und vermehrt die Berührungen, so löst sich das Salz auf, und verbindet sich mit der Flüssigkeit.

---

[19] **Fünfter Abschnitt.**

Von der Cohäsion und der Krystallisation.

1. Die Cohäsion der kleinsten Theile eines Körpers ist eine Folge von der gegenseitigen Verwandtschaft dieser Theilchen. Sie ist eine Kraft, welche durch die Einwirkung eines anderen Stoffes, der sich mit jenen Theilchen verbinden oder eine Zersetzung bewirken soll, überwältigt werden muss. Man weiss, dass Thon, dessen Theilchen durch Austrocknung eine starke Cohäsion erhalten haben, durch Säuren, die ihn unter anderen Umständen auflösen können, nicht mehr angegriffen wird.

Hieraus folgt, dass, wenn eine Flüssigkeit auf einen festen und unauflöslichen einfachen oder zusammengesetzten Stoff wirkt, ihre Wirksamkeit nicht bloss durch die Unauflöslichkeit, so wie wir sie im vorigen Abschnitt betrachtet haben, beschränkt wird, sondern auch durch die Cohäsionskraft, welche die Theilchen des einfachen oder zusammengesetzten Stoffes zusammenhält. Diese Kraft aber ist sehr veränderlich. Der Erfolg hängt also nicht bloss von derjenigen Kraft ab, mit welcher die Flüssigkeit und der feste Stoff aufeinander wirken, sondern auch von dem Verhältniss dieser, und der Cohäsionskraft.

2. Nichts anderes als die gegenseitige Anziehung der Theilchen einer Salzmasse ist es auch, was die Krystallisation bewirkt, und es zeigen sich dabei, in Ansehung der chemischen Wirkung, Erscheinungen, welche eine aufmerksame Beachtung verdienen.

Wenn man krystallisirtes Salz in Wasser schüttet, so löst sich unter bestimmter Temperatur eine geringere Menge auf, als eben die Quantität Wasser aufgelöst erhalten kann, wenn man in einer höheren Temperatur eine gesättigte Auflösung

Digitized by Google

macht und diese dann bis zu jener Temperatur erkalten lässt. Ist bei dem letzteren Verfahren die Auflösung wohl gesättigt, und man wirft Krystalle des nämlichen Salzes hinein, so schlägt sich ein Theil dessen, das in der Auflösung enthalten war, nieder [10]) und vermehrt die vorhandenen Krystalle. Im ersten Fall (bei der kalt bereiteten Auflösung) kann das bis zu einem gewissen Punkt gesättigte Wasser den Widerstand der Cohäsionskraft nicht weiter überwältigen. Im andern Fall entzieht die Verwandtschaft der hineingeworfenen Krystalle dem Wasser denjenigen Theil der Salzmasse, der jetzt nur durch eine höhere Temperatur hätte aufgelöst bleiben können. Wir werden aber in den folgenden Betrachtungen diese Wirkung bei Seite setzen.

[20] 3. Eben die Kraft, welche die Krystallisation in einer Salzauflösung bewirkt, bestimmt zugleich eine Grenze für den Grad der Sättigung, zu welchem das Wasser gelangen kann. Denn wenn die Auflösung so weit gekommen ist, dass das Wasser nichts mehr auflöst, so erfolgt der Stillstand nicht deswegen, weil nun die Verwandtschaft des Salzes zum Wasser erschöpft wäre, sondern deswegen, weil das Wasser nicht mehr im Stande ist, den Widerstand der Krystallisationskraft zu überwältigen.

Wenn das Wasser von einem Salze so viel aufgenommen hat, als es nur auflösen kann, so ist es doch im Stande, noch viel von einem andern Salze aufzulösen. Man hat sogar wahrgenommen, dass es bisweilen von dem zweiten Salze eine grössere Menge aufnehmen kann, als wenn es das erste nicht in der Auflösung enthielte, oder dass es nach der zweiten Auflösung fähig wird, wieder auf das erste Salz zu wirken. Dies hängt von der gegenseitigen Verwandtschaft der aufgelösten Stoffe ab, welche zum Theil die Wirkungen der Cohäsionskraft vernichtet.

4. Ein Salz, welches die Eigenschaft hat, zu krystallisiren, kann bei einem bestimmten Verhältniss der Bestandtheile Krystalle bilden, selbst mitten in einer Flüssigkeit, welche einen Ueberschuss des einen oder des anderen Bestandtheiles enthält. Die Kraft nämlich, mit welcher ein salzartiger Stoff, in einem bestimmten Verhältniss der Bestandtheile, zu krystallisiren strebt, ist im Stande, ihn demjenigen Antheil von Säure, oder Alkali, der in Ansehung des Krystallisationspunktes überschüssig ist, zu entziehen, und es bilden sich neutrale Krystalle mitten in einer Flüssigkeit, die einen Ueberschuss

Digitized by Google

an Säure oder Alkali enthält. Es darf indessen dieser Ueberschuss nicht zu gross sein: denn seine im Verhältniss der Menge wachsende Kraft kann das Uebergewicht über die Krystallisationskraft erlangen: die Krystallisation kann dann nicht vor sich gehen, weil ein Gleichgewicht zwischen diesen Kräften entsteht, bis man die gegenwirkende Säure oder Alkali vermindert. Die Krystallisationskraft leidet übrigens bei den verschiedenen Salzen mancherlei Abänderungen.

5. Ein Stoff, den man als ausgeschieden aus einer Verbindung betrachtet, fährt fort durch seine chemische Masse zu wirken, wenn er nicht dem Wirkungsraume der chemischen Kräfte durch eine Fällung entzogen wird. Er fährt fort, sich in einem Zustand der Verbindung zu befinden, und die Ausdrücke ausgeschieden, entbunden, frei sind nicht im strengen Sinn zu nehmen; [21] sie zeigen bloss einen Theil an, der in Rücksicht eines bestimmten Punktes der Sättigung überschüssig ist, und der durch eine schwache Verwandtschaft abgesondert werden kann.

6. Alles was über die Krystallisation gesagt worden, muss auch auf den Process der Fällung angewendet werden. In der That erscheinen auch die meisten Niederschläge durch die Loupe als kleine Krystalle. Es ist bloss eine wirksamere Ursache, als bei den gewöhnlichen Krystallisationen, welche diese schnellen Krystallisationen hervorbringt, und daher müssen auch die sie begleitenden Wirkungen grösser sein. Alle Fällungen müssen erfolgen, ehe die Verwandtschaftskraft des Stoffes, welcher der Unauflöslichkeit eines anderen entgegen wirkt, erschöpft ist, und der Zeitpunkt, wo die Fällung erfolgt, und die Verhältnisse, welche bei dem Niederschlag stattfinden, sind durch das Verhältniss der Cohäsionskraft zu den entgegenwirkenden Kräften bestimmt.

Es findet indessen zwischen salinischen Krystallisationen und zwischen Niederschlägen doch dieser Unterschied statt, dass die Salze, welche krystallisiren, durch einen Ueberschuss sowohl der Säure, als der Grundlage auflöslich werden, daher sie nur bei einem bestimmten Verhältniss der Bestandtheile in den festen Aggregatzustand übergehen: statt dass der grösste Theil der Niederschläge ein grösseres oder geringeres Verhältniss von Säure an sich behalten kann: nur wird die Cohäsionskraft um so grösser, je kleiner das Verhältniss der Säure ist.

7. Die Cohäsionskraft, welche man bisher bloss als ein

Digitized by Google

Hinderniss der Auflösung betrachtet hat*), bestimmt also die Quantität der Stoffe, die in einer Flüssigkeit aufeinander wirken können, und modificirt dadurch die Bedingnisse der chemischen Wirksamkeit. Eben diese Kraft ist es, welche die Abscheidungen sowohl durch Krystallisation als durch Fällung bewirkt, und welche die Verhältnisse der Verbindungen bestimmt, die sich durch die Abscheidung aus der Flüssigkeit bilden, [22] indem die Eigenschaft der Unauflöslichkeit von diesen Verhältnissen abhängt.

Diese Kraft ist also der chemischen Wirksamkeit eines Stoffes in doppelter Rücksicht entgegen, indem sie sich theils seiner auflösenden Kraft widersetzt, theils immer wieder eine Absonderung zu bewirken strebt.

Wenn man schwefelsaure Kalkerde in Wasser auflöst, so muss dasselbe zuerst die Cohäsionskraft jenes Stoffes überwinden, und weil hierdurch die Wirkung des Wassers bis zu einem gewissen Punkte geschwächt wird, so bewirkt eben die Kraft auch wieder die Absonderung der schwefelsauren Kalkerde.

Ebenso, wenn schwefelsaurer Baryt durch Salpetersäure angegriffen wird, so muss die Säure zuerst die Cohäsionskraft überwältigen, welche ihr der schwefelsaure Baryt entgegensetzt, und eben diese Kraft strebt sogleich wieder einen aus Baryt und der ausgeschiedenen Schwefelsäure bestehenden Niederschlag hervorzubringen.

Dieser Gegenstand wird sich mehr aufklären, wenn wir von den Auflösungsmitteln handeln werden: aber man sieht schon jetzt, dass, wenn in einem Stoffe dadurch, dass er sich mit einem anderen in bestimmtem Verhältniss verbindet, ein Bestreben in den Zustand der Festigkeit überzugehen entsteht, durch eben dieses Bestreben nothwendig eine Abscheidung jener Verbindung aus der Flüssigkeit, worin sie sich befindet, bewirkt werden müsse, also unabhängig von dem Spiel der Wahlverwandtschaften, und dass von der gedachten Verbindung nichts weiter flüssig bleiben kann, als derjenige Theil, dessen Cohäsionskraft von der Wirkung der Flüssigkeit überwältigt werden kann. Es hängt demnach die Menge eines sich bildenden Niederschlags von diesen beiden Kräften ab.

*) *Guyton* hat besonders den Einfluss der Cohäsionskraft, sofern sie der Wirkung der Auflösungsmittel entgegengesetzt ist, bemerklich gemacht. Annales de Chimie. T. XXIV. p. 134.

Digitized by Google

Sechster Abschnitt.

Von der Elasticität der Stoffe, die sich in chemischer Wirksamkeit befinden.

1. Wenn ein Stoff in dem Augenblick seiner Abscheidung aus einer Verbindung in den elastischen Zustand übergeht, so trägt der ganze in Gasgestalt entwichene Theil nichts weiter zum Widerstand bei, und dieser Theil wirkt daher nicht mehr durch seine Masse. Der entgegengesetzte Stoff kann dann eine vollständige Zersetzung bewirken, und man wird keine grössere Menge desselben anzuwenden brauchen, als gerade unmittelbar [23] zu der Verbindung, in welche er gesetzt werden soll, nöthig ist, oder man wird wenigstens nur ein geringes Uebermaass anzuwenden haben.

Dieser Fall ereignet sich mit der Kohlensäure, wenn sie mit irgend einer Grundlage verbunden ist, und ihr eine andere Säure entgegengesetzt wird. Diese Säure, welche durch ihre Masse wirkt, ist vermögend, selbst bei einer schwächeren Verwandtschaft gegen die Grundlage, die Kohlensäure allmählich aus ihrer Verbindung gänzlich abzuscheiden, wofern man nur ein klein wenig mehr von dieser Säure anwendet, als unmittelbar zur Verbindung mit der Grundlage nöthig ist.

2. Die Unauflöslichkeit einer kohlensauren Verbindung bringt nicht die im 4. Abschnitt untersuchten Wirkungen hervor. Sie ist kein Hinderniss derjenigen Verbindung, die sich bilden soll, besonders, wenn diese Verbindung selbst flüssig bleibt. Es häuft sich kein grösserer Widerstand an, als der anfängliche, indem der Stoff, welcher ihn hervorbringen könnte, entweicht. Die Wirkung ist bloss langsamer, als zwischen zwei Flüssigkeiten, weil sie successiv ist.

3. Wenn man scharf getrocknetes salzsaures Natron mit concentrirter Schwefelsäure, die also wenig Wasser enthält und mit Kraft auf das Kochsalz wirkt, übergiesst, so nimmt die Salzsäure, deren Verwandtschaftskraft geschwächt wird, sogleich gasförmigen Zustand an, und wirkt nicht mehr durch ihre Masse. Nimmt man hingegen zu eben dem Versuche entweder eine Auflösung von salzsaurem Natron oder eine stark verdünnte Schwefelsäure oder eine andere Säure, die eine hinlängliche Menge von Wasser enthält, so kann die

Digitized by Google

Salzsäure in Verbindung und mit dem Wasser vereinigt bleiben. Dann wirkt sie durch ihre Masse. Und selbst, wenn man concentrirte Schwefelsäure anwendet, so ist doch die Wirkung der Elasticität beschränkt: denn in dem Maasse, wie die Schwefelsäure in Verbindung tritt, wird die noch unverbundene wasserreicher und dadurch fähiger, Salzsäure zurück zu halten.

4. Was hier über die beiden Säuren gesagt worden, findet auch seine Anwendung auf das Ammoniak, wenn man einer trockenen Verbindung desselben eine andere Grundlage entgegensetzt. Es entweicht ein Theil desselben, welcher durch den Geruch und durch den bei Annäherung einer Säure entstehenden Nebel bemerklich wird. Aber dieser [**24**] Erfolg ist gleichfalls beschränkt durch den etwa vorhandenen Wassergehalt der in Wirksamkeit befindlichen Stoffe.

5. Man muss daher auch, wenn sich ein Stoff im gasförmigen Zustand befindet, seine Elasticität als eine Kraft ansehen, welche den Verwandtschaften flüssiger Stoffe entgegenwirkt. Bringt man nämlich z. B. Wasser in einen mit Kohlensäure erfüllten Raum, so wird sich dies Wasser nicht mit Kohlensäure sättigen; es nimmt nur eine gewisse Menge auf, und seine Wirkung steht still, sobald die auflösende Kraft, die ihm noch übrig ist, sich mit der ihr entgegenwirkenden Elasticität im Gleichgewicht befindet. Vermindert man daher die Wirkung der Elasticität durch Druck, so erlangt das Wasser einen höheren Grad von Sättigung.

Die Elasticität ist es folglich, sofern sie der auflösenden Kraft des Wassers entgegenwirkt, welche den Grad der Concentration bestimmt, zu welchem sich die im Wasser auflösbaren Gasarten, als Salzsäure und Ammonium bringen lassen.

6. Wenn einem Stoff das Bestreben eigen ist, sich mit einem andern Stoff, der in einer Gasart aufgelöst ist, zu verbinden, z. B. wenn Schwefelsäure sich mit dem Wasser, was in einem bestimmten Raum von atmosphärischer Luft aufgelöst ist, zu verbinden strebt, so wird sich das Wasser im Verhältniss der Verwandtschaften, und der Massen, die zur Wirksamkeit gelangen können, theilen, so dass beide, die Gasart und die Flüssigkeit, zu einem gleichförmigen Zustand gelangen werden, indem in beiden nach und nach ein Gleichgewicht der Sättigung entstehen wird. Wird hingegen die Säure der freien Luft ausgesetzt, so dauert die Wirkung so lange fort, bis die Luft, die sich an ihrer Oberfläche und in ihrem Wirkungsraume befindet, ihr einem Widerstand entgegen-

Digitized by Google

gesetzt, der ihrer eigenen Wirkung gleich ist. Da sich aber die Beschaffenheit der atmosphärischen Luft ändert, so befindet sich die Säure in einem Zustand, wo sie bald Wasser abtritt, bald wieder anzieht. Daher die hygrometrischen Erscheinungen.

7. Setzt man der Luft eine Mischung aus, worin sich eine Grundlage, oder eine feuerbeständige Säure in chemischer Gegenwirkung mit einem Stoffe befindet, der zwar von flüchtiger Natur ist, aber doch durch das Wasser zurück gehalten werden kann, so tritt allezeit eine Kraft ins Spiel, welche die [25] Entweichung des flüchtigen Stoffes begünstigt. Dies ist die Verwandtschaft der Luft, mit welcher alle flüchtigen Stoffe sich zu verbinden geneigt sind. Die Luft bringt unter diesen Umständen eine Wirkung hervor, welche der oben Abschnitt 3 § 6. 7. 8 beschriebenen ähnlich ist, und dies so lange, bis ein Gleichgewicht mit der Wirkung der Luft entsteht.

8. Aus dem bisher Gesagten ergiebt sich, dass die Elasticität eine Wirkung hervorbringt, welche der Wirkung der Cohäsionskraft analog ist, indem sie der einem jeden Stoff eigenen Verwandtschaft auf eine entgegengesetzte Art entgegenwirkt.

9. Die im zweiten Abschnitt § 10 vorgetragene Folgerung kann nicht streng auf solche Zersetzungen angewendet werden, bei welchen ein Stoff in Gasgestalt entweicht, während die übrigen flüssig bleiben, oder fest werden. Denn derjenige Stoff, der nicht fähig ist, elastisch zu werden, oder diese Fähigkeit durch die Verbindung, in welche er tritt, verliert, trennt sich gänzlich von dem, der elastisch wird. Im dreizehnten Abschnitt werden wir sehen, dass es gewisse Umstände giebt, wo die Cohäsionskraft eben die gleiche Wirkung in Rücksicht flüssiger Stoffe hervorbringt.

Digitized by Google

Siebenter Abschnitt.

Von der Wirkung des Wärmestoffes[11]).

1. Alle Körper enthalten eine gewisse Menge von Wärmestoff, welche theils von ihrer inneren Beschaffenheit, theils von der Temperatur, worin sie sich befinden, abhängt. Bei jeder Veränderung in der Zusammensetzung erfolgt allezeit eine Veränderung in der Menge des Wärmestoffes, weil die neu entstehenden Verbindungen ein anderes Verhältniss desselben erfordern. Da aber jeder Körper die ihm zukommende Menge aufnimmt, indem er entweder seinen Ueberfluss den benachbarten Körpern abtritt oder ihre Temperatur vermindert, so kann man den Einfluss, der von dieser Seite auf die chemischen Wirkungen erwachsen könnte, bei Seite setzen, wenigstens in so fern nicht etwa beträchtliche Veränderungen in der Temperatur entstehen.

[26] 2. Wenn aber der Wärmestoff eine starke Erhöhung der Temperatur bewirkt, indem er entweder bei der Entstehung einer Verbindung entbunden, oder durch Kunst in den Stoffen, die man in Wirksamkeit setzt, angehäuft wird, so muss man zwei Fälle unterscheiden: indem die wirksamen Stoffe in Ansehung der Flüchtigkeit, welche sie durch die erhöhte Temperatur erlangen können, entweder nur wenig oder beträchtlich verschieden sind.

3. Haben die Stoffe einen gleichen Grad von Feuerbeständigkeit und sind sie besonders nicht sämmtlich flüssig oder hat einer von ihnen nur eine geringe Auflösbarkeit, so begünstigt die Wärme ihre gegenseitige Einwirkung, indem sie die Cohäsionskraft vermindert, welche selbst zwischen den Theilen einer Flüssigkeit stattfindet.

4. Wenn aber von zwei auf einander wirkenden Stoffen, der eine durch die Wärme viel stärker ausgedehnt wird, so muss man die Elasticität, die er erlangt, als eine Kraft ansehen, welche der Verwandtschaft, die ihn an einen anderen Stoff zu binden strebt, entgegenwirkt. Diese Kraft kann so stark sein, dass sie allein hinreicht, eine bestehende Verbindung zu zerstören. So wird, wenn man kohlensaure Kalkerde einer heftigen Hitze aussetzt, die Kohlensäure, bloss durch die Elasticität, welche sie erlangt, ausgetrieben. Doch ist zu bemerken, dass man selbst dann noch wahrnimmt, wie

Digitized by Google

der gegenwirkende Stoff durch seine Masse wirkt, und dass der Widerstand in dem Maasse zunimmt, in welchem die Menge der Kohlensäure abnimmt. Denn die Zersetzung beginnt schon bei einer viel niedrigeren Temperatur, als diejenige ist, die zur vollendeten Zersetzung erfordert wird[12]). Setzt man eine mit Wasser getränkte Thonmasse der Wärme aus, so verdampfen die ersten Quantitäten sehr leicht, die letzteren aber erfordern einen sehr hohen Grad der Wärme.

5. Es ist eine Folge von dieser Wirkung des Wärmestoffes, dass alle feuerbeständigen Säuren diejenigen, welche flüchtig, sind, bei hinlänglich erhöhter Temperatur aus ihren Verbindungen ausscheiden; und da sie unter einander in Ansehung dieser Eigenschaft sehr verschieden sind, so sind gewisse Säuren in Ansehung einiger anderen als feuerbeständig, in Vergleichung mit anderen als flüchtig anzusehen. So werden Salpetersäure und Salzsäure durch die Schwefelsäure [27] bei einem hinlänglichen Wärmegrad gänzlich aus ihren Verbindungen geschieden; dagegen aber wird sie selbst durch die Phosphorsäure abgeschieden, unabhängig von der Verwandtschaft, welche es bloss nöthig macht, einen solchen Grad der Wärme anzuwenden, der durch seine Wirkung die Verwandtschaftskraft zu überwältigen vermögend sei[13]).

6. Wenn daher ein Stoff einen anderen durch Hülfe der Wärme aus seiner Verbindung abscheidet, so darf man nicht schliessen, dass derselbe bei der gewöhnlichen Temperatur eine stärkere Verwandtschaft habe; sondern man hat den Stoff, der bei erhöhter Temperatur ausgeschieden worden, in eben die Lage versetzt, in welcher sich ein Stoff bei der gewöhnlichen Temperatur befinden würde, der hier eben die Elasticität hätte.

7. Die Anwendung der Wärme kann daher in manchen Fällen dem vorgesetzten Zweck nachtheilig sein, wenn man mit Stoffen zu thun hat, die in Ansehung der Flüchtigkeit verschieden sind, und sie kann zu falschen Schlüssen über die Stärke der in Wirksamkeit gesetzten Verwandtschaften verleiten. Wenn man ein Gemeng von Salpetersäure und schwefelsaurem Baryt kochen lässt, welches erforderlich ist, um zwischen den Theilen die nöthige Berührung, welche durch das grosse eigenthümliche Gewicht des schwefelsauren Baryts erschwert wird, hervorzubringen, so wird die Kraft der Salpetersäure in Vergleichung mit der Kraft der Schwefelsäure durch die Wärme sehr geschwächt. Bringt man aber die

Digitized by Google

Wärme auf die gewöhnliche Temperatur, so kann die Salpetersäure auch hier keine ihrer Kraft gemässe Wirkung hervorbringen, weil der schwefelsaure Baryt durch sein starkes eigenthümliches Gewicht fast gänzlich ihrer Einwirkung entzogen wird. Setzt man hingegen Kali mit schwefelsaurem Baryt in Gegenwirkung, wie oben in dem Versuch Abschnitt 2, 1, so wird die Wirkung des Kali durch die Wärme begünstigt, weil Kali und Baryt in Ansehung der Elasticität, welche sie durch die Wärme erhalten können, nicht sehr verschieden sind.

8. Wenn die Erhöhung der Temperatur der Wirkung flüchtiger Stoffe auf fixe nachtheilig ist, so wird die Wirkung durch Erniedrigung der Temperatur begünstigt. So löst das Wasser mehr Kohlensäure bei einer niedrigeren Temperatur, als bei einem höheren Wärmegrade auf; die gesäuerte kohlensaure Bittererde ist [28] in kaltem Wasser auflöslicher als im warmen; die flüchtigen Säuren, als Salpetersäure und Salzsäure, lassen sich im Wasser desto mehr concentriren, je kälter es ist. Diese Betrachtung verdient viel Aufmerksamkeit, wenn die Wirkung flüchtiger und fixer Stoffe verglichen werden soll, und man erhält verschiedene Resultate, wenn man die Wirkungen der Salzsäure mit denen der Salpetersäure, oder die Wirkungen des Ammoniums mit denen des Kali nur innerhalb eines Raumes von zwanzig Thermometergraden vergleicht.

9. Ueberhaupt vermindert die Wärme die Wirksamkeit, welche den Stoffen ihrer besonderen Natur nach eigen ist, indem sie die Entfernung ihrer Theilchen vergrössert; aber eben dadurch vermindert sie auch die Cohäsionskraft und vervielfältigt die Punkte der Wirksamkeit zwischen den festen und flüssigen Theilen. Sie begünstigt die gegenseitige Wirksamkeit in solchen Fällen, wo der Vortheil der aus der Verminderung der Cohäsionskraft entsteht, grösser ist, als der Nachtheil, den die Ausdehnung verursacht[14]). Wirkt sie aber auf solche Stoffe, welche durch sie sehr verschiedene Grade der Ausdehnung erhalten, so muss man sie als eine fremde und der Elasticität, von der wir im vorigen Abschnitt gehandelt haben, ähnliche Kraft betrachten.

10. Man kann nicht zweifeln, dass selbst bei einer elastischen Flüssigkeit eine Cohäsionskraft stattfinde, wenn man erwägt, dass aufgelöste Theile sich in einer solchen Flüssigkeit ganz gleichförmig verbreiten; dies setzt aber eine gegenseitige chemische Anziehung voraus, und diese begründet die Vorstellung von einer Cohäsionskraft[15]). Man begreift hieraus,

Digitized by Google

wie die Wärme die gegenseitige Verbindung gewisser elastischer Stoffe begünstigen könne, ob sie gleich ihre Elasticität vermehrt.

11. Wenn der Wärmestoff nicht durch die verschiedene Ausdehnbarkeit der Stoffe Scheidungen bewirkt, so bringt er allezeit eine der Cohäsionskraft entgegengesetzte Wirkung hervor. Eben darin liegt der Grund, warum die Wärme bei Verglasungen Stoffe, welche wegen ihrer Festigkeit ganz unthätig sein würden, in gegenseitige Wirksamkeit versetzt; sie wirkt alsdann in gleichem Sinne, wie die gegenseitige Verwandtschaft [29] der Stoffe; eben deswegen werden auch manche für sich ganz unschmelzbare Stoffe gemischt schmelzbar.

Achter Abschnitt.

Von der Efflorescenz.

1. Einige Salze, und besonders kohlensaures Natron, besitzen die Eigenschaft, sich über die Masse, der sie beigemischt sind, zu erheben, wofern nur diese Masse hinlänglich feucht ist. Das kohlensaure Natron tritt dann bald einen Theil seines Wassers der Luft ab und verliert dadurch seine krystallinische Gestalt. Was ich aber hier Efflorescenz nenne, ist bloss die Eigenschaft, sich über die übrige Masse zu erheben und sich dadurch der chemischen Einwirkung zu entziehen.

Damit sich das Natron durch Efflorescenz erheben könne, ist zwar nöthig, dass es sich mit Kohlensäure, die es aus der Luft anziehen kann, verbinde; aber die Kohlensäure, die hier nur in geringer Menge und im elastischen Zustande zugegen ist, kann auf keine merkliche Art zur Abscheidung des Natron aus einer Verbindung mitwirken. Ihre Wirkung besteht also bloss darin, dass sie den ausgeschiedenen Theil hinwegschafft, und dadurch verhindert, dass er nicht mehr auf die Mischung wirken kann. Wir haben also nichts weiter als die blosse Efflorescenz in Betrachtung zu ziehen, zu deren Hervorbringung die Kohlensäure in Verbindung mit anderen Ursachen wirkt, auf deren Erörterung ich mich nicht einlassen werde, da sie noch nicht vollständig bekannt sind.

Digitized by Google

Da der ausgeschiedene Theil, der durch seine Verwandtschaft und Masse hätte wirken können, auf diese Art hinweggeführt wird, so muss man auf die Efflorescenz dasjenige anwenden, was oben über die Fällung und besonders über die Elasticität (VI.) gesagt worden.

2. *Scheele* scheint der erste zu sein, welcher die Zersetzbarkeit des salzsauren Natron durch Kalkerde beobachtet hat, wozu hernach *Guyton* ein im grossen anwendbares Verfahren angegeben hat. Bei dieser Zersetzung geschieht Folgendes. Die Kalkerde, wie sich schon aus dem Versuch II. 2 ergiebt, übt [**30**] gegen die Salze, welche ein feuerbeständiges Alkali zur Grundlage haben, eine chemische Kraft aus. Sie zersetzt einen kleinen Theil des salzsauren Natron, mit welchem sie in Berührung ist. Das so ausgeschiedene Natron verbindet sich mit Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft und das so entstandene kohlensaure Natron entzieht sich durch Efflorescenz, und hört also auf, der Kalkerde entgegen zu wirken. Die Zersetzung des salzsauren Natron hat demnach ihren Fortgang, wird aber doch durch die Menge der salzsauren Kalkerde, die sich zugleich bildet, begrenzt. Denn da sich die Salzsäure zwischen den beiden Grundlagen im Verhältniss ihrer Wirksamkeit theilen muss, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Kräfte derselben einander das Gleichgewicht halten. Man muss daher im Stande sein, auch die salzsaure Kalkerde aus dem Wirkungsraum hinwegzuschaffen, wenn eine gänzliche Zersetzung des salzsauren Natron bewirkt werden soll.

3. Eine ähnliche auch von *Scheele* wahrgenommene Zersetzung bewirkt das Eisen in dem salzsauren, schwefelsauren und salpetersauren Natron. Aber sie findet nicht statt bei solchen Salzen, welche Kali zur Grundlage haben. Und ob sich gleich dieser grosse Chemiker viel Mühe giebt, diese Thatsachen mit der angenommenen Lehre von den Verwandtschaften zu vereinigen, so bemerkt er doch richtig, dass man sie der Efflorescenz, welche beim kohlensauren Natron, aber nicht beim kohlensauren Kali statt hat, zuschreiben müsse.

Digitized by Google

Neunter Abschnitt.

Von der Wirkung der Auflösungsmittel.

1. Der Zweck, wozu man gewöhnlich die Auflösungsmittel anwendet, ist, den Widerstand, der aus der Cohäsion der Theile, die in Wirksamkeit gesetzt werden sollen, oder aus der Elasticität derselben entspringt, zu überwältigen, und die gegenseitigen Berührungen zu vermehren.

Die Auflösungsmittel wirken auf die Stoffe, welche sie auflösen, durch ihre Verwandtschaft und durch ihre Menge, ebenso wie alle anderen Stoffe, die sich verbinden, und man muss auf sie alles anwenden, was überhaupt von chemischen Verbindungen gilt. [31] Wir wollen zum Beispiel das Wasser, als das gewöhnlichste Auflösungsmittel, näher betrachten.

Die Wirksamkeit des Wassers wird beschränkt durch die Cohäsion oder Krystallisation des Stoffes, worauf es wirkt, wie wir oben im Abschnitt V gesehen haben; oder durch die Elasticität (Abschnitt VI); bisweilen wird sie durch die Wärme begünstigt (VII. 3); bisweilen dadurch geschwächt (VII. 7. 8); bisweilen wird sie selbst durch die eigene Cohäsionskraft des Wassers überwältigt, wenn es gefriert; das Wasser verliert dadurch seine auflösende Kraft, und lässt die Salze fahren, die es aufgelöst hielt.

Je näher der Sättigungspunkt kommt, desto schwächer ist seine auflösende Kraft. Daher wirkt das Wasser auf einen aufzulösenden Stoff um so kräftiger, je mehr Wasser zugegen ist. Da aber die Wirkung gegenseitig ist, so kann hierdurch der aufgelöste Stoff einen grossen Theil seiner Wirksamkeit oder seines Bestrebens sich mit anderen Stoffen zu verbinden verlieren. Wenn folglich eine Flüssigkeit auf eine feste Verbindung wirkt, so hängt ihre Wirksamkeit von dem Zustande der Concentration nicht bloss deswegen ab, weil dieser Zustand die Masse bestimmt, durch welche die Flüssigkeit wirken kann (IV. 7), sondern auch deswegen, weil die Kraft des festen Stoffes um so schwächer wird, je mehr Wasser vorhanden ist.

Man muss also die Wirkung eines Auflösungsmittels, als eine fremde Kraft betrachten, welche man in die Wirkung von zwei oder mehr Stoffen einmischt. Sie muss die gegenseitige Wirksamkeit der Stoffe, durch Ueberwältigung des Widerstandes

Digitized by Google

Da der ausgeschiedene Theil, der durch seine Verwandtschaft und Masse hätte wirken können, auf diese Art hinweggeführt wird, so muss man auf die Efflorescenz dasjenige anwenden, was oben über die Fällung und besonders über die Elasticität (VI.) gesagt worden.

2. *Scheele* scheint der erste zu sein, welcher die Zersetzbarkeit des salzsauren Natron durch Kalkerde beobachtet hat, wozu hernach *Guyton* ein im grossen anwendbares Verfahren angegeben hat. Bei dieser Zersetzung geschieht Folgendes. Die Kalkerde, wie sich schon aus dem Versuch II. 2 ergiebt, übt [**30**] gegen die Salze, welche ein feuerbeständiges Alkali zur Grundlage haben, eine chemische Kraft aus. Sie zersetzt einen kleinen Theil des salzsauren Natron, mit welchem sie in Berührung ist. Das so ausgeschiedene Natron verbindet sich mit Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft und das so entstandene kohlensaure Natron entzieht sich durch Efflorescenz, und hört also auf, der Kalkerde entgegen zu wirken. Die Zersetzung des salzsauren Natron hat demnach ihren Fortgang, wird aber doch durch die Menge der salzsauren Kalkerde, die sich zugleich bildet, begrenzt. Denn da sich die Salzsäure zwischen den beiden Grundlagen im Verhältniss ihrer Wirksamkeit theilen muss, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Kräfte derselben einander das Gleichgewicht halten. Man muss daher im Stande sein, auch die salzsaure Kalkerde aus dem Wirkungsraum hinwegzuschaffen, wenn eine gänzliche Zersetzung des salzsauren Natron bewirkt werden soll.

3. Eine ähnliche auch von Sc[illegible] wahrgenommene Ze[illegible] setzung bewirkt das Eisen in den [illegible]auren, schwefelsa[illegible] und salpetersauren Natron. Ab[illegible] findet nicht [illegible] solchen Salzen, welche Kali zu[illegible]lage haben [illegible] sich gleich dieser grosse Chemi[illegible]ühe gieb[illegible] sachen mit der angenommenen [illegible] zu vereinigen, so bemerkt e[illegible] Efflorescenz, welche beim [illegible] beim kohlensauren Kali st[illegible]

Neunter Abschnitt.

Von der Wirkung der Auflösungsmittel.

1. Der Zweck, wozu man gewöhnlich die Auflösungsmittel anwendet, ist, den Widerstand, der aus der Cohäsion der Theile, die in Wirksamkeit gesetzt werden sollen, oder aus der Elasticität derselben entspringt, zu überwältigen, und die gegenseitigen Berührungen zu vermehren.

Die Auflösungsmittel wirken auf die Stoffe, welche sie auflösen, durch ihre Verwandtschaft und durch ihre Menge, ebenso wie alle anderen Stoffe, die sich verbinden, und man muss auf sie alles anwenden, was überhaupt von chemischen Verbindungen gilt. [31] Wir wollen zum Beispiel das Wasser als das gewöhnlichste Auflösungsmittel, näher betrachten.

Die Wirksamkeit des Wassers wird beschränkt durch die Cohäsion oder Krystallisation des Stoffes, worauf es wirkt, wie wir oben im Abschnitt V gesehen haben; oder durch die Elasticität (Abschnitt VI); bisweilen wird sie durch die Wärme begünstigt (VII. 3); bisweilen dadurch [illegible] (VII [illegible] 8); bisweilen wird sie selbst durch [illegible] hä[illegible]aft des Wassers überwältigt, wenn es [illegible] V[illegible] verliert da[illegible] seine auflösende Kraft, [illegible] [illegible]hren, die [illegible] gelöst hielt. [illegible] näher der [illegible]ungspunkt kommt, [illegible] [illegible]en auflösen[illegible]. Daher wirkt das Wasser [illegible]lbst [illegible]lösenden [illegible] so [illegible] [illegible]en ist. [illegible] die V[illegible] [illegible]e ver- [illegible]erdurch [illegible] löste [illegible] [illegible]efelsäure Wirksamk[illegible] [illegible]ine[illegible] [illegible]t werden, zu verb[illegible] [illegible]eren [illegible] [illegible]ers auf die eine f[illegible] [illegible]ung[illegible] [illegible] der Schwefel- dem [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]gsmittel, um eine [illegible] [illegible] leicht zu falschen [illegible] das, was eine Folge [illegible] Auflösungsmittels auf [illegible]rsieht.

[illegible]II. 1 das freie Kali durch [illegible]errest ferner mit Wasser be- [illegible] Kali hinweg, welches m[illegible]

Digitized by Google

der Cohäsionskraft oder Elasticität und durch Vervielfältigung der Berührung, mehr befördern, als sie dieselbe durch ihre eigenthümliche Wirkung schwächt. Aber es können durch sie die Resultate starke Veränderungen leiden; wir müssen daher untersuchen, unter welchen Umständen dieses geschehe.

2. Geschieht eine Wirkung zwischen zwei Stoffen, welche, einer wie der andere, flüssig sind, und entsteht dabei kein Niederschlag, so kann man die Wirkung des Wassers als Null ansehen, indem sie auf die einander entgegenwirkenden Stoffe [32] gleichen Einfluss hat, und ihre gegenseitigen Kräfte ungefähr gleich stark schwächt.

Auch dann, wenn sich eine Krystallisation bildet, kann man die Wirkung des Wassers aus der Acht lassen. Denn wird die Krystallisation durch Abdampfung bewirkt, so vermindert sich die Menge des Wassers in gleichem Verhältniss mit dem aufgelösten Salz; wird sie aber durch Abkühlung bewirkt, so sind alle Verhältnisse bloss auf eine niedrigere Temperatur herabgesetzt.

Wenn sich aber ein Niederschlag bildet, der sich nur eine geringe Menge Wasser aneignet, so nimmt das Verhältniss des Wassers gegen die Stoffe, welche aufgelöst bleiben, zu und vermindert ihre Cohäsionskraft; es vereinigt sich also mit der entgegengesetzten Kraft, die fernere Bildung des Niederschlags zu verhindern. Daher rührt es zum Theil, dass bei Fällungen, besonders wenn viel Wasser zugegen ist, die Arbeit nur dadurch vollendet werden kann, dass man durch Kochen oder Abdampfen die Menge des Wassers vermindert.

Aus diesem Grunde wird, wenn ein flüssiger Stoff durch Einwirkung auf eine flüssige Verbindung eine unauflösliche Verbindung erzeugen soll (Abschnitt IV), die Wirkung durch den Einfluss des Wassers beschränkt: denn das Verhältniss des Wassers gegen das, was aufgelöst bleibt, nimmt in gleichem Maasse mit dem Niederschlag zu.

Die vorhergehenden Betrachtungen sind übrigens nicht von grosser Wichtigkeit und dienen bloss die Erklärung der chemischen Erscheinungen vollständig zu machen.

3. Wenn die auflösende Kraft des Wassers der Bildung eines Niederschlages dadurch entgegenwirkt, dass es einen der Stoffe, der ein Bestandtheil des Niederschlages werden soll, anzieht, so kann es zu gleicher Zeit eine entgegengesetzte Wirkung hervorbringen, wofern der Fall so beschaffen ist, dass die Verbindung, auf welche es wirkt, schwach ist, der

Digitized by Google

eine Bestandtheil aber sehr stark und der andere gar nicht geneigt ist, sich aufzulösen. Das Wasser äussert dann, nach Verhältniss der angewendeten Menge, eine verschiedene Wirkung auf die Bestandtheile. Der auflösbare theilt sich zwischen dem unauflösbaren und dem Wasser. Da indessen die Kraft des auflösbaren Stoffes durch das Wasser bloss [33] vermindert wird, so nimmt er einen Theil des unauflöslichen Stoffes mit in das Wasser hinüber, so dass sich zwei neue Verbindungen bilden; eine mit einem Ueberschuss des auflöslichen und die andere mit einem Ueberschuss des unauflöslichen Stoffes.

Wenn man z. B. mit schwefelsaurem Quecksilber nur eine geringe Menge Wasser vermischt, so löst es sich ohne Zersetzung auf. Verstärkt man aber die Kraft des Wassers durch Vermehrung seiner Menge, so geschieht eine Scheidung. Ein Theil der Schwefelsäure verbindet sich mit dem Wasser und nimmt etwas Quecksilberoxyd mit in die Auflösung; ein grosser Theil dieses Oxyds aber schlägt sich nieder, und behält einen Theil der Schwefelsäure an sich. Verdünnt man die Auflösung durch eine noch grössere Menge Wasser, so wird seine Wirkung noch mehr verstärkt, so dass sich von neuem Quecksilberoxyd niederschlägt, welches eine kleinere Menge von Schwefelsäure enthält. Giesst man Wasser auf den ersten Niederschlag, so entzieht ihm dieses einige Säure, die wieder etwas Oxyd mitnimmt, so dass sich also nach dem verschiedenen Verhältniss des Wassers zweierlei Verbindungen bilden, welche nach Verschiedenheit dieses Verhältnisses selbst verschieden ausfallen.

Die Wirkung des Wassers wird durch die Wärme verstärkt: denn da das Quecksilberoxyd und die Schwefelsäure durch die Wärme auf sehr ungleiche Art ausgedehnt werden, vermindert die Wärme die Wirkung des Wassers auf die Schwefelsäure viel weniger, als die Wirkung der Schwefelsäure auf das Oxyd.

4. Man bedient sich öfters der Auflösungsmittel, um eine Scheidung zu bewirken. Aber man kann leicht zu falschen Schlüssen verleitet werden, wenn man das, was eine Folge der Scheidung, oder die Wirkung des Auflösungsmittels auf eine vorhandene Verbindung ist, übersieht.

Als ich oben in dem Versuch II. 1 das freie Kali durch Weingeist abschied und den Ueberrest ferner mit Wasser behandelte, nahm ich zuerst das Kali hinweg, welches mit dem

Digitized by Google

Baryt in Gegenwirkung stand. Hierdurch erhielt aber der freie Baryt wieder das Uebergewicht und [34] fing an, das entstandene schwefelsaure Kali wieder zu zersetzen. Diese Wirkung war aber beschränkt, erstlich durch den Antheil Kali, der mit der Schwefelsäure verbunden blieb (III. 2), zweitens durch die geringe Auflöslichkeit des Baryts. Es folgt aber hieraus, dass ich nur einen Theil des wirklich entstandenen schwefelsauren Kali erhalten konnte [16]).

5. *Bergman* erzählt, er habe Arseniksäure mit einer Auflösung von phosphorsaurem Kali gemischt und darauf Weingeist zugesetzt. Am folgenden Tage fand er, dass der Weingeist alles phosphorsaure Kali gefällt und dass sich die Arseniksäure mit dem Weingeist verbunden hatte; und er schliesst hieraus, dass die Phosphorsäure gegen Kali eine stärkere Verwandtschaft als die Arseniksäure habe.

Nach allen Beweisen, die in dieser Abhandlung dargelegt worden, muss man überzeugt sein, dass die Arseniksäure auf das phosphorsaure Kali gewirkt, und dasselbe in gesäuertes phosphorsaures Kali verwandelt habe. Aber der Erfolg beweist, dass noch eine andere Veränderung durch den Weingeist vorgegangen sei.

Der Weingeist muss die Arseniksäure, die in ihm auflösbar ist, angezogen und sich so der Wirkung des Kali widersetzt haben, und hierdurch muss das Kali bestimmt worden sein, sich wieder mit der Phosphorsäure zu verbinden. Der Versuch beweist bloss, dass die in Weingeist aufgelöste Arseniksäure auf keine merkliche Art phosphorsaures Kali, das im Weingeist unauflöslich ist, zersetzen kann.

6. Ich habe salzsaures Natron mit einem gleichen Gewicht Kalkerde kochend behandelt. Die abgeklärte Flüssigkeit hatte einen sehr starken alkalischen Geruch und gab starke Zeichen von Alkalität.

Ich fällte die Kalkerde, welche sie enthielt, durch Kleesäure und der Niederschlag war weit beträchtlicher als der, welchen ein gleiches Volumen von Kalkwasser gab. Der Ueberschuss des ersten Niederschlags war also der salzsauren Kalkerde zuzuschreiben, die sich gebildet hatte. Die Menge dieser salzsauren Kalkerde aber wurde beschränkt durch den Widerstand des Natron und durch die in Rücksicht der Masse, womit sie wirken konnte, nur schwache Kraft der Kalkerde.

[35] Wenn man die Flüssigkeit abdampft und den Rückstand mit Weingeist behandelt, so kann man das freie Natron nicht

Digitized by Google

so wie bei der schwefelsauren Kalkerde (II. 2) abscheiden, sondern es löst sich sowohl das Natron als die salzsaure Kalkerde auf. Nun aber wirkt das freie Laugensalz auf die salzsaure Kalkerde, die nicht mehr durch die Kraft der unverbundenen und jetzt durch den Weingeist abgesonderten Kalkerde unterstützt wird. Es zersetzt also einen grossen Theil derselben, weil es, unabhängig von seiner Verwandtschaft, zu gleichem Grade der Sättigung eine viel grössere Menge Salzsäure, als die Kalkerde erfordert, wenn von beiden gleiche Theile angewendet werden. Es bleibt daher nur ein kleiner Theil der salzsauren Kalkerde übrig, von dessen Dasein man sich durch Kleesäure oder durch ein kohlensaures Alkali überzeugen kann. Was hier als nach der Auflösung durch Weingeist geschehend vorgestellt worden, geschieht eigentlich in dem Augenblick der Auflösung selbst.

In dem erörterten Beispiel findet sich, streng genommen, nur ein einziger directer Beweis von der Zersetzung des salzsauren Natrons; dies ist der sehr charakteristische alkalische Geruch; die übrigen Kennzeichen könnten von der Kalkerde herrühren. Die Auflösung einer grösseren Menge von Kalkerde könnte man dem salzsauren Natron und nicht der blossen Salzsäure zuschreiben; aber die Betrachtung aller Umstände zeigt diese Ungewissheit als eine nothwendige Folge dieser Umstände. Ich bin daher berechtigt, den Versuch als einen Beweis meines aufgestellten Grundsatzes und als ein Beispiel der Veränderungen, welche Auflösungsmittel in den chemischen Erscheinungen hervorbringen können, anzusehen.

7. Im ersten Paragraph habe ich gezeigt, was in dem Auflösungsmittel in Beziehung auf den Widerstand, den ihm Cohäsion und Elasticität entgegensetzen, vorgeht. Da aber die chemischen Wirkungen gegenseitig sind, müssen die Bemerkungen, die wir gemacht haben, auch auf den Stoff, der durch Cohäsion oder Elasticität widersteht, angewendet werden und wir werden in dieser Betrachtung ein Mittel finden, viele Erscheinungen, die sehr weit auseinander zu liegen scheinen, unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zu bringen.

[36] Bringt man Kalkerde in Wasser, so fängt die Kalkerde die Wirkung an, indem sie das Wasser an sich zieht, von welchem sie nicht auf den ersten Angriff aufgelöst werden kann, weil sie ihm eine zu starke Cohäsionskraft entgegensetzt. Diese Cohäsionskraft wird aber in dem Maasse schwächer, wie sich die Kalkerde mehr mit Wasser sättigt

Digitized by Google

und es tritt ein Zeitpunkt ein, wo das Wasser im Stande ist, den Ueberrest dieser Kraft zu überwinden. Aber seine auflösende Kraft nimmt selbst durch die Sättigung ab und es tritt daher endlich ein Gleichgewicht der Kräfte ein, wo man sagen kann, die Kalkerde sei mit Wasser gesättigt, dessen Flüssigkeit durch die Cohäsionskraft aufgehoben ist, und das Wasser sei mit Kalkerde gesättigt, die ihre Cohäsionskraft verloren hat; und die Wirkung geht fort, bis diese beiden Sättigungen einander mit gleichen Kräften entgegenwirken.

Ebenso verhält es sich mit einem Salze, das seines Wassers beraubt ist. Es fängt an, Wasser anzuziehen bis zu dem Punkt, wo seine Cohäsionskraft durch das Wasser überwältigt werden kann, und bei der Krystallisation behält es einen Theil Wasser an sich. Es entsteht daher ein Gleichgewicht zwischen der auflösenden Kraft des Wassers und dem Ueberrest der Cohäsionskraft in dem Salztheilchen. Nimmt man aber ein Salz, das sein Krystallisationswasser noch hat, so fängt sich seine Auflösung unmittelbar an.

Nicht anders ist die Erscheinung zu erklären, die sich zeigt, wenn zwei Flüssigkeiten mit einer geringen Kraft aufeinander wirken, z. B. Wasser und Aether. Das Wasser kann nur eine gewisse Menge Aether auflösen, so wie es eine bestimmte Menge eines Salzes auflöst. Ist das Verhältniss des Aethers grösser, so ist die Wirksamkeit des Wassers zu sehr geschwächt, als dass es die gegenseitige Anziehung der Theilchen des Aethers überwinden könnte; daher entsteht ein Widerstand des Aethers gegen das Wasser; er erhält sich abgesondert und löst Wasser auf bis zu dem Punkte, wo die beiden entgegengesetzten Kräfte gleich sind, und wie viel sich von jeder dieser beiden Auflösungen bilde, hängt von dem Verhältniss ab, in welchem beide Stoffe vorhanden sind.

Ebenso erklärt sich die Entstehung der Legirungen von verschiedenem Verhältniss, die man beim Zusammenschmelzen zweier Metalle, die wenig gegenseitige Verwandtschaft haben, erhält.

[37] Wenn man eine kleine Quantität Zink mit einer gewissen Menge Blei oder eine kleine Menge Blei mit viel Zink zusammenschmelzt, so erhält man eine einzige gleichförmige Legirung. Andere Verhältnisse hingegen geben immer zwei abgesonderte Legirungen, wovon die eine wenig Zink und viel Blei, die andere wenig Blei und viel Zink enthält. Das Zink übt gleich anfänglich seine grössere Kraft gegen das Blei aus;

Digitized by Google

aber seine Kraft nimmt ab und findet sich bald in Gleichgewicht versetzt durch die Cohäsionskraft der Bleitheilchen, die sich ihrerseits auch mit Zink bis auf einen gewissen Punkt sättigen. Die verhältnissmässige Quantität beider Legirungen hängt von dem Verhältniss der angewendeten Metalle ab. Zinn und Eisen verhalten sich auf eben die Art.

Wenn Wasser auf die Kohlensäure wirkt, so haben wir gesehen, dass seine Wirkung durch die Elasticität der Kohlensäure beschränkt wird. Aber diejenige Kohlensäure, die sich nicht mit dem Wasser verbinden kann, löst gleichfalls das Wasser so weit auf, bis ihre auflösende Kraft durch die Sättigung, zu der sie gelangt, genugsam geschwächt ist.

8. Die Auflösungsmittel können sich demnach mit den aufgelösten Stoffen in allen Verhältnissen verbinden, wenn diese ihnen nicht mit genugsamer Kraft entgegen wirken können. Aber sobald dieser Widerstand dem Ueberrest der auflösenden Kraft gleich ist, so bilden sich zwei Verbindungen, deren Kräfte einander im Gleichgewicht halten.

9. Entsteht eine solche Absonderung durch ein Gleichgewicht der Kräfte, so darf man nur das Verhältniss eines der Stoffe, zwischen denen die Absonderung vorgeht, verändern, um andere Resultate zu erhalten. Wenn man Wasser, welches nur eine geringe Menge von einem Salze enthält, einer Temperatur unter dem Frostpunkte aussetzt, so erfolgt eine Absonderung; ein Theil des Wassers gefriert, ein anderer bemächtigt sich alles Salzes. Entzieht man aber dem aufgelösten Salze das Wasser, wodurch es aufgelöst war, und bringt es mit zerstossenem Eise in Berührung, so lösen sich beide gegenseitig auf bis zu dem Punkte, wo einerseits die auflösende Kraft hinlänglich geschwächt und andererseits die Cohäsionskraft durch den Frost soweit verstärkt ist, dass beide einander das Gleichgewicht halten.

[38] 10. Man sieht also, dass Auflösungsmittel, welche sich in dem Falle befinden, eine Cohäsionskraft überwinden zu müssen, eben so zu einem Gleichgewicht der Kräfte gelangen müssen, als Stoffe, welche den Widerstand einer entgegengesetzten Verwandtschaft zu überwinden haben, um eine Verbindung einzugehen; und dass alles, was im zweiten und dritten Abschnitt über die Wirkungen gesagt worden, die aus Veränderung der Quantitäten entspringen, auch bei den Auflösungen seine Anwendung finde.

11. Der Wärmestoff wirkt auf diejenigen Körper, welche

Digitized by Google

nicht eine ungleiche Ausdehnbarkeit haben, auf eine ähnliche Art als die Auflösungsmittel, indem er die Cohäsionskraft schwächt und hierdurch die Theile in den Stand setzt, ihre gegenseitige Wirksamkeit zu äussern (VII. 9).

Seine Wirkung unterstützt die Wirksamkeit der Auflösungsmittel in Ansehung des Widerstandes gegen die Cohäsion. Daher kommt es, dass die Auflösung eines Salzes im Wasser nach dem Grade der Temperatur verschieden ausfällt.

Wirkt aber der Wärmestoff auf Stoffe von ungleicher Ausdehnbarkeit, so bringt er Trennungen hervor, die von der eigenthümlichen Verwandtschaft der Stoffe unabhängig sind, wie eben das auch die Auflösungsmittel thun, wenn sie auf Stoffe von ungleicher Auflösbarkeit wirken.

Zehnter Abschnitt.

Ueber die Bestimmung der Wahlverwandtschaften.

1. Die Wahlverwandtschaft zweier Stoffe gegen einen dritten bestimmen, kann nach der Idee, die wir uns nun davon gemacht haben müssen, nichts anders heissen, als erforschen, in welchem Verhältniss dieser dritte Stoff seine Wirksamkeit zwischen den beiden ersten theilen und zu welchem Grade der Sättigung diese beiden gelangen müssen, wenn sie einander entgegenwirken. Die respective Verwandtschaft würde also dem Grade der Sättigung proportional sein, zu welchem sie mit Rücksicht auf die wirkende Menge gelangen können. Nimmt man also gleiche Quantitäten, so würde der respective Grad der Sättigung das Maass der respectiven Verwandtschaft geben[17]).

[39] 2. Wenn ich hier von Sättigung eines Stoffes rede, so verstehe ich darunter nicht eine absolute Sättigung, wo alle gegenseitige Einwirkung aufhören würde; sondern irgend einen Grad der Sättigung, der leicht zu erkennen und allen Arten von Verbindungen gemein ist. Ein solcher ist der Zustand der Neutralisation, wo die eigenthümlichen Eigenschaften der Bestandtheile nicht mehr vorwalten. Die Krystallisirbarkeit

Digitized by Google

fällt bei den Salzen nicht immer mit dem Neutralisationspunkt zusammen, z. B. bei denjenigen kohlensauren Alkalien, die noch alkalisch reagiren, oder bei dem gesäuerten weinsteinsauren Kali, wo umgekehrt die Säure vorwaltet. Doch kann man die letzte Verbindung auch im neutralen Zustand haben, weil sie auch in diesem krystallisirbar ist; und man erhält allezeit diese Verbindung, wenn bei einem Versuch ein Ueberschuss der Grundlage vorhanden ist. Den Grad der Sättigung, in welchem sich das gesäuerte weinsteinsaure Kali befindet, kann man finden, wenn man die Menge des Kali bestimmt, welche erforderlich ist, um dasselbe zu neutralisiren.

3. Eine Betrachtung, die man vorläufig bei solchen Untersuchungen anstellen müsste, würde diese sein: dass man nothwendig in allen Versuchen, durch welche man Verwandtschaften vergleichen wollte, alle die Stoffe, die man nach und nach in Gegenwirkung setzen wollte, in einerlei Verhältniss anwenden müsste, weil eine Veränderung dieses Verhältnisses auch die Resultate der chemischen Wirkung abändern würde, so dass die Verwandtschaften nicht mehr durch eben dieselben Zahlen ausgedrückt werden würden. Ich werde diese Bemerkung durch ein Beispiel anschaulicher machen.

Man nehme an, dass 100 Theile Kali erforderlich wären, um 100 Theile Schwefelsäure zu sättigen (oder zu neutralisiren § 2); so setze ich ihrer Verbindung 100 Theile Natron entgegen. Ich will annehmen, man finde nach geschehener Einwirkung, dass das Kali 60, das Natron 40 Theile der Säure angezogen habe, so würde ich schliessen, dass sich die Verwandtschaften dieser beiden Grundlagen gegen die Schwefelsäure wie 60 zu 40 verhielten. Aber nun sind noch 40 Theile unverbundenes Kali vorhanden, welche wirksam zu sein fortfahren, und welche durch ihre Einwirkung auf die Theilung der Säure Einfluss haben, dergestalt, dass ein anderes Resultat entstehen muss, wenn diese Quantität [40] geändert wird. Nähme ich z. B. statt 100 Theile Kali und 100 Theile Natron von jedem nur 80 Theile, so würde ich nur 20 Theile unverbundenes Kali und eine andere Quantität Natron haben, und die Kräfte, welche diese beiden Quantitäten äussern, würden nicht mehr in dem vorigen Verhältniss stehen. Daraus folgt aber, dass die beiden Sättigungen nicht mehr in dem Verhältniss 60 zu 40 stehen könnten[18]).

4. Um aber den Grad der Sättigung, zu welchem jeder Stoff hat gelangen können, zu erkennen, ist eine

Digitized by Google

Absonderung nothwendig, und diese kann man nur erhalten entweder durch Elasticität oder durch Krystallisation oder durch Fällung oder durch die Wirkung eines Auflösungsmittels. Aber wir haben gesehen, dass man diese verschiedenen Mittel als fremde Kräfte betrachten müsse, welche die Resultate abändern und welche die Verbindungen, die sich bilden, bestimmen, ohne dass man im Stande ist, ihre Wirkung zu messen, um daraus abzuleiten, wieviel auf Rechnung der Verwandtschaft zu setzen sei. Daher sind die Absonderungen, die wir in den Abschnitten I, II und III bloss als Wirkungen der Wahlverwandtschaft betrachtet haben, in der That zusammengesetzte Wirkungen von mehreren Kräften, wie dieses die Bemerkungen in den folgenden Abschnitten zeigen.

Sollte z. B. die Menge des schwefelsauren Kali und Natron, die sich gebildet hätten, bestimmt werden, so ist es zwar wahrscheinlich, dass die Cohäsionskräfte das Verhältniss beider Salze nicht sehr abändern werden, weil sie in den beiden Salzen, die krystallisiren sollen, nicht sehr verschieden sind; aber um die Krystallisationen vollständig zu erhalten, würde man den Ueberschuss des Laugensalzes durch Weingeist absondern müssen und hier würde schon die ungleiche Wirkung des Weingeistes auf Kali und Natron den Erfolg abändern; durch das veränderte Verhältniss des Kali und Natron aber würde nicht nur ihre, sondern auch des Weingeistes Wirksamkeit abgeändert werden; der Verwandtschaft des Wassers, das als Auflösungsmittel dient, zu geschweigen.

Noch viel beträchtlicher würden die Veränderungen sein, wenn der Baryt mit Kali oder [41] Natron verglichen werden sollte. Die Cohäsionskraft des schwefelsauren Baryt würde so gross sein, dass sie dem Alkali nur einen kleinen Theil der Schwefelsäure überlassen würde, und man würde vielmehr das Verhältniss der Cohäsionskraft des schwefelsauren Baryt zu der Kraft des Auflösungsmittels, als das Verhältniss der Verwandtschaft des Baryt, zu der Verwandtschaft des Alkali finden.

Die Richtigkeit dieser Schlüsse erhellt auch aus folgender Betrachtung. Wenn man den Baryt, um die Verwandtschaft der Säuren gegen ihn zu bestimmen, zuerst mit einem Uebermaass von Schwefelsäure behandelte, so würde er sich fast gänzlich niederschlagen, wenigstens wenn die Säure nicht höchst concentrirt wäre. Aber man würde den verbundenen Antheil der Säure von den unverbundenen nicht

Digitized by Google

unterscheiden können, auch würde man nicht sagen können, dass der Baryt gegen den ersten Theil mehr Verwandtschaft habe als gegen den andern: in der That aber sagt man im Grunde nichts anderes, wenn man behauptet, die Schwefelsäure habe gegen den Baryt deswegen mehr Verwandtschaft als eine andere Säure, weil sich Niederschläge von schwefelsaurem Baryt bilden. Man schreibt der Wahlverwandtschaft eine Wirkung zu, welche fast gänzlich von der Cohäsionskraft, die dem schwefelsauren Baryt eigen ist, herrührt.

Es ist daher klar, dass man die Wahlverwandtschaft zweier Stoffe gegen einen dritten durch keinen directen Versuch bestimmen könne; selbst dann nicht, wenn man den Versuch mit zwei Stoffen macht, welche flüssig sind und durch Sättigung zur Neutralisation gebracht werden können; weil man, um das Verhältniss der Sättigung zu erfahren, genöthigt ist, fremde Kräfte ins Spiel zu mischen.

5. Wir haben im zweiten und dritten Abschnitt gesehen, dass das, was einer Verwandtschaftskraft an Stärke abgeht, durch die Menge des Stoffes ersetzt werden könne.

Es könnte nach dieser Betrachtung scheinen, dass man nur das Sättigungsvermögen verschiedener Grundlagen gegen eine Säure oder verschiedener Säuren gegen eine Grundlage bestimmen dürfte, um das Verhältniss ihrer Verwandtschaftskräfte zu finden: denn diese würden sich umgekehrt wie die Quantitäten verhalten, die zur Hervorbringung gleicher Grade der Sättigung erforderlich wären.

Dieser Schluss ist irrig[19]), wenn man ihn zur Bestimmung der Wahlverwandtschaften brauchen will. Denn sobald man zwei Stoffe in Gegenwirkung setzt, um [42] mit einem dritten sich zu verbinden, so bilden sich neue Kräfte, welche nicht nur die Resultate, sondern sogar die Beschaffenheit der Stoffe selbst abändern.

Wir wollen z. B. die Schwefelsäure mit der Kohlensäure vergleichen. Es ist unstreitig, dass, wenn ich eine gewisse Menge Kali durch Kohlensäure bis zur Neutralisation sättige, diese eine gleiche Kraft ausübt, als diejenige Quantität von Schwefelsäure, welche nöthig sein würde, eben die Wirkung hervorzubringen: und dennoch, wenn ich Schwefelsäure auf die erste Verbindung giesse, so wird alle Kohlensäure ausgetrieben, weil sie, durch keine hinlängliche Kraft zurückgehalten, in den elastischen Zustand übergeht. Und selbst dann, wenn sie durch eine hinlängliche Menge Wasser

Digitized by Google

zurückgehalten würde, so befindet sie sich doch nicht mehr in dem nämlichen Zustand der Pressung, sie ist nicht mehr von der nämlichen Beschaffenheit, sie ist nicht mehr derselbe Stoff in Ansehung ihrer chemischen Wirkung. Kurz man muss auf die Wirkungen solcher Stoffe, die mit ungleichen Quantitäten anderer Stoffe gesättigt sind, die Bemerkungen der vorhergehenden Paragraphen anwenden.

Die Vergleichung des Sättigungsvermögens kann zwar zu wichtigen Untersuchungen führen, aber sie kann nicht zur Bestimmung der Wahlverwandtschaften angewendet werden.

Elfter Abschnitt.

Ueber einige Irrthümer, die ihren Grund in einer falschen Idee von der Wahlverwandtschaft haben.

1. Ich werde hier einige angenommene Meinungen über gewisse Erscheinungen der Wahlverwandtschaft untersuchen. Ich werde zeigen, wie wenig Grund sie haben, und ihnen die Anwendung der in den vorigen Abschnitten festgesetzten Grundsätze entgegenstellen[20]).

Baumé hat beobachtet, dass, wenn man durch Hülfe der Wärme schwefelsaures Kali in einem gleichen Gewicht von Salpetersäure auflöst, man durch Abkühlung Krystalle von salpetersaurem Kali erhält. Er schreibt diese Zersetzung des schwefelsauren Kali [43] einer Wechselverwandtschaft zu, welche entgegengesetzte Verbindungen hervorbringe, ohne die Ursache dieses entgegengesetzten Erfolges anzugeben.

2. *Bergman* bestreitet *Baumé*'s Erklärung dieser merkwürdigen Thatsache. Er bemerkt, dass es Salze giebt, welche geneigt sind, einen Ueberschuss von Säure anzunehmen, dergleichen das gesäuerte weinsteinsaure Kali ist. Er glaubt daher, dass man bei diesen Salzen, wenn sie sich in dem Zustand der Neutralität befinden, sich die Grundlage als aus zwei Theilen bestehend vorstellen müsse; dem einen, auf welchen eigentlich die ganze Wirkung der Säure gerichtet sei, um ein gesäuertes Salz zu bilden, dem andern, der bloss der überschüssigen Säure des Salzes genug zu thun strebe. Dieser

Digitized by Google

Theil der Grundlage wird also nur durch eine schwache Verwandtschaft gebunden und kann daher durch eine viel schwächere Säure, als die, welche in der ersten Verbindung enthalten ist, ausgeschieden werden. So kann derjenige Theil des Kali, der im weinsteinsauren Kali in Vergleichung des gesäuerten weinsteinsauren Kali überschüssig ist, durch Essigsäure weggenommen werden, obgleich ihre Verwandtschaft viel schwächer ist, als die der Weinsteinsäure.

Das schwefelsaure Kali ist aber ein Salz, welches geneigt ist, ein gesäuertes Salz zu bilden: etwa zwei Drittel seiner Grundlage gehen diese Verbindung ein und nur dieser Theil ist es, den die ganze Verwandtschaftskraft der Schwefelsäure bildet; das übrige Drittel kann durch eine Säure, deren Verwandtschaft schwächer als die der Schwefelsäure ist, z. B. durch Salpetersäure, Salzsäure oder Weinsteinsäure, ausgeschieden werden. Ist die Zersetzung bis zu diesem Punkt gekommen, so steht sie still, wie gross auch die Menge der gegenwirkenden Säure sein mag: und wenn die Menge derselben nicht so gross ist, dass sie die Krystallisation hindert, oder wenn man den Ueberschuss durch Wärme entfernt, so erhält man durch Auflösung und Abdampfung ein gesäuertes schwefelsaures Salz, welches luftbeständige Krystalle bildet.

3. Wie sehr weicht der berühmte *Bergman* von dem Wege ab, den ihm die Beobachtungen vorzeichneten? Seine eigenen Versuche beweisen, dass selbst diejenige Säure, welche noch über den Zustand des gesäuerten schwefelsauren Kali überschüssig ist, ihre Verwandtschaftskraft ausübt, dass sie [44] gebunden ist und dass sie im Verhältniss ihrer Menge wirkt. Denn er sagt: wenn man zu dem gesäuerten schwefelsauren Kali Schwefelsäure zusetze, so löse sich dieses Salz auf und verliere seine Krystallisirbarkeit, der Ueberschuss der Säure aber sei selbst durch Destillation in einer Retorte schwer wegzuschaffen; man müsse, um diesen Zweck zu erreichen, die Salzmasse in einem Tiegel schmelzen oder zu wiederholten Malen der Wirkung des reinsten Weingeistes aussetzen.

4. Es ist also die Grenze, welche *Bergman* der Wirkung der Säuren auf das gesäuerte schwefelsaure Kali vorschreibt, unrichtig. Dies Salz verhält sich wie alle Salze, welche sämmtlich bis zu einem gewissen Punkt der Wirkung eines Ueberschusses der Säure oder der Grundlage (Abschnitt 5, § 4) oder auch der Wirkung einer anderen Säure oder Grundlage widerstehen können. Der einzige Unterschied, der

Digitized by Google

unter ihnen in dieser Rücksicht stattfindet, hängt von der Cohäsionskraft ab, welche mehr oder weniger zur Hervorbringung einer Krystallisation wirken kann und gewissen Verhältnissen der Säure und Grundlage eigenthümlich ist, wahrscheinlich als eine Folge von der Gestalt, welche die kleinsten Theilchen der Verbindung annehmen.

5. Wenn eine Säure die Eigenschaft hat, bei der Verbindung mit einer gewissen Grundlage einen Niederschlag zu bilden, so hat man daraus geschlossen, dass sie eine stärkere Verwandtschaft gegen diese Grundlage habe, als diejenige Säure, welche vorher mit derselben vereinigt war, ohne auch nur zu untersuchen, bis zu welchem Punkt die neue Säure die Zersetzung bewirkt habe, und ohne zu bemerken, dass die entgegengesetzte Zersetzung durch blosse Veränderung der Verhältnisse statt habe und daher zu einer entgegengesetzten Folgerung führen könne.

Da z. B. die Weinsteinsäure die Eigenschaft hat, mit dem Kali ein gesäuertes aber schwer auflösliches Salz zu bilden, und da sie folglich mit allen Salzen, deren Grundlage Kali ist, einen Niederschlag bildet, wofern sie nicht in einer sehr grossen Menge Wasser aufgelöst sind, so hat man geschlossen, dass die Weinsteinsäure eine stärkere Verwandtschaft gegen das Kali, als andere Säuren habe. *Bergman* hat die Schwefelsäure ausgenommen, weil er annahm, dass die Weinsteinsäure bloss auf den Theil des Kali wirken könne, der über [45] das Verhältniss des gesäuerten schwefelsauren Kali überschüssig ist, eine Vorstellung, die ich glaube in den vorigen Paragraphen widerlegt zu haben. Auch nimmt er die Salpetersäure und Salzsäure aus, weil er voraussetzt, dass sich die Weinsteinsäure gegen salpetersaures und salzsaures Kali, ebenso, wie gegen schwefelsaures Kali verhalte; und doch hatte er keine Kenntniss von dem Dasein gesäuerter Verbindungen dieser Art, die dem gesäuerten schwefelsauren Kali analog gewesen wären.

Auch schliesst er aus Versuchen mit Salzen, die Natron zur Grundlage haben, wovon er aber keine nähere Nachricht giebt, dass die Weinsteinsäure der Kleesäure nachgesetzt werden müsse. Jene Ausnahmen aber abgerechnet, so zersetzt die Weinsteinsäure, nach ihm, alle übrigen Salze, welche ein feuerbeständiges Laugensalz zur Grundlage haben.

Was *Bergman* irre macht, ist der Umstand, dass die Weinsteinsäure mit den Salzen, deren Grundlage Natron ist,

Digitized by Google

keinen Niederschlag macht. Er glaubt, dieser scheinbare Unterschied rühre daher, weil das Natron nicht die Eigenschaft hat, mit einem Ueberschuss von Säure ein schwerauflösliches Salz zu bilden. Aber es fehlt an einem Zeichen der Zersetzung und er muss sich daher mit der Wahrscheinlichkeit begnügen, dass die Verwandtschaften des einen fixen Laugensalzes eben die Ordnung befolgen, als die des anderen.

Diese ganze Classification der Verwandtschaften beruht auf der falschen Voraussetzung, dass eine Säure die andere aus ihren Verbindungen bloss durch die Verwandtschaft, als durch eine absolute Kraft, ausscheide, und diese Hypothese zieht unvermeidlich mehrere andere nach sich, um Thatsachen, welche natürliche Folgen allgemeiner Gesetze sind, als Ausnahme zu erklären.

6. Ich habe die Zersetzung des gesäuerten weinsteinsauren Kali durch die Salpetersäure, welche nach der gewöhnlichen Vorstellungsart, die ich selbst sonst annahm, jenes Salz zersetzen und sich seiner ganzen Grundlage bemächtigen müsste, untersucht. Ich setzte nämlich gesäuertes weinsteinsaures Kali mit Salpetersäure in Digestion und erhielt nachher durch Abkühlung sehr gute Krystalle von salpetersaurem Kali. Ich wiederholte die Arbeit öfters, indem ich [46] so lange Salpetersäure zusetzte, bis sich kein salpetersaures Kali mehr absonderte. Ich setzte darauf die Flüssigkeit einer Wärme aus, welche zwar im Stande war, die etwa vorhandene freie Salpetersäure auszutreiben, aber ohne auf die Weinsteinsäure zu wirken. Nach dieser Arbeit hatte die Flüssigkeit eine ölige Consistenz; sie war ohne Geruch und gab keine Anzeige weder von Salpetersäure noch von Kali. Setzte man sie aber einer starken Hitze aus, so entwickelte sich viel Salpetergas, die Weinsteinsäure ging in Kohle über und ihre Asche lieferte eine beträchtliche Menge von kohlensaurem Kali.

7. In dieser Operation sonderte sich ein Theil des salpetersauren Kali durch eine Wirkung der ihm eigenen Krystallisationskraft ab, so lange bis diese Kraft durch die überschüssige Säure überwogen wurde. Der mit Säure übersetzte Weinstein wurde durch die Wirkung der Salpetersäure auflöslich, welche ihm durch die Krystallisation einen Theil der zu seiner Unauflöslichkeit nöthigen Grundlage entzog.

Umgekehrt entzieht Weinsteinsäure, die man zu einer Auflösung von salpetersaurem Kali giesst, der Salpetersäure das Kali bis auf einen gewissen Punkt und bildet damit gesäuertes

Digitized by Google

weinsteinsaures Kali, welches sich niederschlägt. Weil sie aber nicht die Eigenschaft hat, ein gesäuertes weinsteinsaures Natron von geringer Auflöslichkeit zu bilden, so verursacht sie bei Salzen, welche Natron zur Grundlage haben, keinen Niederschlag.

In dem einen und in dem andern Fall bildet alles, was sich nicht durch die Cohäsionskraft absondert, eine Flüssigkeit, worin die vorhandenen Stoffe im Verhältniss ihrer chemischen Massen wirksam sind.

Aus den Zersetzungen, welche durch Fällung und Krystallisation entstehen, lässt sich also kein Schluss auf die Verwandtschaftskräfte machen, weil eine blosse Veränderung der Verhältnisse bisweilen gerade die entgegengesetzte Zersetzung hervorbringen kann.

8. Der Niederschlag, welcher bei Vergleichung der Verwandtschaftskräfte verschiedener Grundlagen alsdann statt hat, wenn eine derselben eine unauflösliche Verbindung bildet, hat zu einem Irrthum von [47] ähnlicher Art Veranlassung gegeben. Denn auf keinem andern Grunde beruht die Behauptung, dass die Kalkerde gegen Flussspathsäure, Phosphorsäure und Arseniksäure, kurz gegen alle, mit denen sie unauflösliche Verbindungen macht, eine nähere Verwandtschaft habe als die Laugensalze, und dass sie folglich die Salze, welche eben diese Säuren mit den Laugensalzen bilden, vollständig zersetze. Jene Fällung ist weder die Wirkung der Wahlverwandtschaft, noch ist sie vollständig; sondern die Menge des Niederschlags hängt von dem Verhältniss ab, in welchem die Wirksamkeit der Flüssigkeit gegen die Cohäsionskraft des Niederschlags steht. Daher kommt es, dass sich bisweilen der Niederschlag wieder auflöst, wenn man die Menge des gegenwirkenden Stoffes vermehrt.

9. Obgleich *Bergman* die Veränderungen gut bestimmt hat, welche die Wärme in den chemischen Wirkungen hervorbringen kann, wenn die Stoffe zur Flüchtigkeit geneigt sind, und ob er gleich selbst empfiehlt bei Abdampfungen starke Hitze zu vermeiden, so hat man doch den Einfluss nicht in seinem ganzen Umfang erkannt, den die Wärme auf solche Arbeiten haben kann, wo man Salze absondert, um über die Verwandtschaften zu urtheilen.

Man würde nicht den Schluss gemacht haben, dass die Schwefelsäure gegen die fixen Laugensalze eine stärkere Verwandtschaft habe, als die Salpetersäure und Salzsäure, bloss

Digitized by Google

aus dem Grunde, weil sie durch Hülfe einer starken Wärme diese Säuren aus ihren Verbindungen abscheidet. Aber man übersah, dass die blosse Wärme, welche zur Abdampfung und Krystallisation der Salze nöthig ist, verbunden mit der entgegengesetzt wirkenden Kraft der Schwefelsäure, das Verhältniss der flüchtigen Säuren stark vermindern, ja sie zuletzt, wegen des Unterschiedes in der Feuerbeständigkeit beider Säuren, gänzlich austreiben kann (Abschnitt 7, § 5).

10. Man hat *Bergman* einige nützliche Beobachtungen über die Irrthümer zu verdanken, wozu die Auflösbarkeit eines Stoffes, der zwar ausgeschieden, dessen Abscheidung aber nicht sichtbar ist, verleiten kann. Er bemerkt, dass Kali oder Natron die Auflösung eines Salzes, welches Kalkerde zur Grundlage hat, nicht trübt, wenn sie mit fünfzig Theilen [48] Wasser verdünnt ist, indem die abgeschiedene Kalkerde wegen ihrer Auflösbarkeit im Wasser bleibe. Aber er bedachte nicht, dass, wenn hier nichts weiter im Spiel wäre, als die natürliche Auflösbarkeit der Kalkerde, diese nur ein schwaches Hinderniss der Fällung sein würde, denn sie bedarf gegen siebenhundert Theile Wasser zur Auflösung. Was aber hier ihre natürliche Auflösbarkeit vergrössert, ist der Umstand, dass sie fortfährt, mit der Säure in Verbindung zu stehen (Abschnitt 5, § 5), und dass sie sich nicht absondern kann, ohne einen Theil derselben an sich zu behalten, welches ihre Auflöslichkeit vergrössert.

11. Trotz seiner allgemeinen Beobachtungen hat dennoch *Bergman* die Wirkungen der Auflösbarkeit in vielen Fällen verkannt. So glaubt er nicht, dass Salpetersäure und Salzsäure eine Wirkung auf die Bestandtheile der phosphorsauren Kalkerde haben könnten, obgleich der einzige Unterschied, den man zwischen diesen und der Schwefelsäure in der gedachten Rücksicht festsetzen kann, bei der Unbekanntheit der Stärke ihrer respectiven Verwandtschaftskräfte bloss darin besteht, dass die beiden ersten bloss auflösliche Verbindungen hervorbringen, die Schwefelsäure aber eine Verbindung bildet, welche grösstentheils durch ihre Krystallisationskraft abgeschieden werden kann.

12. Die Auflösbarkeit der Kalkerde und des Baryts, welche durch die Wirkung der Säuren auf diese Erden zunimmt, ist der Grund, warum das Ammoniak keinen Niederschlag in der Auflösung solcher Salze hervorbringt, welche diese Erden zur Grundlage haben. Und doch lässt die erste Portion

Digitized by Google

von Ammoniak, die man z. B. zu salzsaurer Kalkerde giesst, beinahe gar keinen Geruch bemerken; ein Beweis, dass es in Verbindung tritt, und man kann seine Wirkung auf folgende Art bemerklich machen.

Ich mischte Ammoniak zu einer Auflösung von salzsaurer Kalkerde und dampfte die Flüssigkeit in einer Retorte ab. Als sie bis zu einem gewissen Punkt vermindert war, bildete sich ein beträchtlicher Niederschlag. Ich setzte die Arbeit fort; der Niederschlag verminderte sich gegen das Ende merklich; es bildete sich ein Häutchen und durch Abkühlen eine grosse Menge [49] langer nadelförmiger Krystalle: dies war ein dreifaches Salz, aus welchem sich durch Kalkerde Ammoniak abscheiden liess: dies Salz, wieder aufgelöst und an freier Luft abgedampft, gab durch die Probe mit Kalkerde kein weiteres Zeichen von Ammoniak.

Man sieht also, dass das Ammoniak, da nicht viel Wasser gegenwärtig war, einen Theil der Kalkerde fällte, ob diese gleich durch die Säure weit auflöslicher als für sich war und obgleich die Wirksamkeit des Ammoniaks durch die Wärme beträchtlich geschwächt war, weil dieselbe seine Verwandtschaftskraft und seine Menge verminderte. Aber so wie diese Menge abnahm, löste sich der Niederschlag wieder auf. Dennoch blieb nach lange fortgesetzter Verdampfung ein Rest von Ammoniak zurück, der bloss durch eine Wirkung der Luft gänzlich zerstreut wurde. Die Absonderung der Kalkerde würde ohne Zweifel viel merklicher werden, wenn man gasförmiges Ammoniak durch eine concentrirte Auflösung von salzsaurer Kalkerde gehen liesse.

Dass das Ammoniak bei Salzen, deren Grundlage Thonerde ist, einen Niederschlag hervorbringt, davon liegt der Grund in der geringeren Auflöslichkeit dieser Erde, welche sie selbst dann behält, wenn sie mit dem kleinen Antheil einer Säure, den sie bei der Fällung an sich hält, verbunden ist.

Digitized by Google

Zwölfter Abschnitt.

Von zusammengesetzten Verwandtschaften.

1. Ich werde unter dem Namen der zusammengesetzten Verwandtschaften diejenigen Erscheinungen untersuchen, welche man bisher als die Wirkung von vier Verwandtschaften angesehen und gewöhnlich mit dem Namen der doppelten Wahlverwandtschaft bezeichnet hat.

Um die Wirkung von vier Verwandtschaften anschaulich zu machen, untersucht *Bergman*, was vorgehen werde, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Kali und salzsaurer Kalkerde zusammenmischt. Dies, sagt er, ist eben so gut, als ob man in die Menge des angewendeten Wassers eben so viel Schwefelsäure, Salzsäure, Kalkerde und Kali thäte, als in jenen beiden Salzen enthalten ist. Die beiden Grundlagen werden daher durch ihre Verwandtschaftskraft auf die beiden Säuren wirken. [50] Aber wenngleich die Verwandtschaft des Kali zur Schwefelsäure grösser ist, als die, welche es zur Salzsäure hat, so giebt doch die Verwandtschaft der Salzsäure gegen das Kali, verbunden mit der Verwandtschaft der Schwefelsäure gegen die Kalkerde, eine grössere Summe von Kräften, als die Verwandtschaft der Schwefelsäure gegen Kali, verbunden mit der Verwandtschaft der Salzsäure gegen Kalkerde. Hierdurch wird also eine Verwechselung der Grundlagen bestimmt, so dass man, statt schwefelsaurem Kali und salzsaurer Kalkerde, nun schwefelsaure Kalkerde und salzsaures Kali erhält. Diese Erklärung gründet sich in jedem Fall auf die Voraussetzung, dass die Verwandtschaften beständige Kräfte und unabhängig von der Menge und dem Grade der Sättigung sind.

2. Wenn zwei Grundlagen gemeinschaftlich auf eine Säure wirken, so theilt sich diese oder vielmehr sie theilt ihre Kraft im Verhältniss der chemischen Massen von jenen. Wenn statt einer Säure zweie vorhanden sind und weder durch Niederschlag, noch durch Krystallisation eine Absonderung vorgeht, so wirken die Säuren, eine wie die andere, auf gleiche Art gegen die Grundlagen, im Verhältniss der chemischen Massen derselben. War jede dieser Säuren schon vor der

Digitized by Google

Mischung mit einer Grundlage verbunden, so ist nach der Mischung beider Auflösungen die Summe der gegenseitig wirkenden Kräfte zwischen den Säuren und Alkalien eben dieselbe als vor der Mischung; es bildet sich kein salzsaures Kali und keine schwefelsaure Kalkerde, sondern man hat bloss eine Verbindung von Kali, Kalkerde, Schwefelsäure und Salzsäure und diese verbinden sich in demselben Grade der Sättigung als vor der Mischung. Daher kommt es, dass, wenn man zwei Salze mischt, die durch den Wechsel der Grundlagen zwei Verbindungen von ganz anderen Verhältnissen hervorbringen würden, man dennoch, wie *Guyton* sehr richtig bemerkt hat, weder Spuren von saurer, noch von alkalischer Reagenz wahrnimmt, die sich nothwendig zeigen müssten, wenn ein Wechsel der Grundlagen vorgegangen wäre[21]).

3. Den Wechsel der Grundlagen hat man bloss aus den Erscheinungen des Niederschlags und der Krystallisation geschlossen. Aber man hat diese Erscheinungen aus einer falschen Ursache abgeleitet.

[51] Wir haben gesehen (Abschnitt 5), dass die Cohäsionskraft die Abscheidungen hervorbringt, welche bei der Wahlverwandtschaft durch Niederschlag und Krystallisation stattfinden. Eben dieselbe Kraft ist es, welche eben dieselbe Wirkung auch bei der zusammengesetzten Verwandtschaft hervorbringt. Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Kali und salzsaurer Kalkerde mischt, und es ist die Menge des vorhandenen Wassers nicht zu gross, so wird bei der Kalkerde in Berührung mit der Schwefelsäure (§ 1) eine viel stärkere Cohäsionskraft wirksam, als bei dem Kali. Dies ist also eine neue Kraft, welche zu denen, die vorhanden waren, hinzukommt; sie ist es, wodurch die Schwefelsäure und Kalkerde zur Verbindung und zugleich zur Fällung bestimmt werden.

4. Man durchlaufe alle bekannten Zersetzungen, welche man der zusammengesetzten Verwandtschaft zuschreibt, und man wird sehen, dass die Erscheinungen, welche man einem Ueberschuss gewisser Verwandtschaftskräfte über die entgegengesetzten zuschreibt, allezeit von solchen Stoffen herrühren, welche die Eigenschaft haben, entweder einen Niederschlag oder ein Salz, das sich durch Krystallisation absondern lässt, zu bilden. Daher kann man aus dem Grade der Auflösbarkeit der Salze, die sich in einer Flüssigkeit bilden können, die Ordnung bestimmen, nach welcher *Bergman* und andere

Digitized by Google

Chemiker die Verwandtschaftskräfte in Tabellen vorzustellen unternommen haben; denn sie legen jederzeit den beiden Stoffen die stärkere Verwandtschaft bei, welche eine in Beziehung auf die Quantität des Auflösungsmittels unauflöslichere Verbindung machen[22]).

Die Kalkerde, die Talkerde, der Baryt, die Strontianerde bilden mit der Kohlensäure unauflösliche Salze. Alle auflöslichen Verbindungen dieser Erden müssen daher, wenn man sie mit kohlensauren Laugensalzen mischt, eine wechselseitige Zersetzung erleiden, deren Resultat der Niederschlag der kohlensauren Verbindungen dieser Erden ist.

Der Baryt bildet mit der Schwefelsäure ein unauflösliches Salz. So oft daher irgend ein schwefelsaures Salz mit einem anderen, dessen Grundlage Baryt ist, gemischt wird, so oft muss sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bilden.

Da die Kalkerde mit der Schwefelsäure eine Verbindung von geringer Auflöslichkeit, die [**52**] sich in grosser Menge niederschlägt, macht, so vertauscht auch sie sich gegen alle Grundlagen schwefelsaurer auflöslicher Salze bis zu dem Punkt, wo die Fällung wegen der Auflöslichkeit der schwefelsauren Kalkerde aufhört. Und da die schwefelsaure Kalkerde auflöslicher ist als der schwefelsaure Baryt, so müssen alle auflöslicheren Salze die Schwererde zur Grundlage haben, die schwefelsaure Kalkerde zersetzen.

Silberoxyd bildet mit der Salzsäure ein unauflösliches Salz. Wird also irgend ein auflösliches Silbersalz mit einem auflöslichen salzsauren Salze gemischt, so muss sich salzsaures Silber niederschlagen. Quecksilber, das nicht zu stark oxydirt ist, verhält sich ebenso.

Da salzsaures Blei wenig auflöslich ist, so bringen die auflöslichen Salze, welche das Blei mit anderen Säuren bildet, mit auflöslichen salzsauren Salzen einen Niederschlag hervor. Da aber das Bleioxyd mit der Schwefelsäure ein unauflösliches Salz bildet, so bringt die Auflösung des salzsauren Bleies einen Niederschlag von schwefelsaurem Blei hervor, wenn man sie mit auflösbaren schwefelsauren Salzen vermischt.

5. Dampft man daher eine wässerige Flüssigkeit ab, in welcher sich mehrere Salze aufgelöst befinden, so sondern sie sich nach der Folge ihrer Auflösbarkeit ab; und dies ist das

Digitized by Google

Gesetz, nach welchem sich die Vertauschungen der Grundlagen, die geschehen können, voraus beurtheilen lassen.

Da sich aber die Auflösbarkeit der Salze mit der Temperatur verändert, so ist dieser Umstand bei dergleichen Beurtheilungen in Erwägung zu ziehen. Wenn man salpetersaures Kali mit salzsaurem Natron mischt, so krystallisirt das erstere bei einer niedrigen Temperatur; durch Abdampfung hingegen scheidet sich salzsaures Natron ab. Es geschieht also kein Wechsel der Grundlagen; denn salpetersaures Natron ist in der Kälte etwas auflösbarer als salpetersaures Kali, und auf der anderen Seite ist umgekehrt salzsaures Kali in der Wärme etwas auflösbarer als salzsaures Natron.

6. Was ich hier erörtert habe, ist bloss die Hauptwirkung einer Cohäsionskraft, die stark genug ist, alle Wirkungen der entgegenstehenden Kräfte unmerklich zu machen. Ist aber keiner [53] von allen Verbindungen, welche sich bilden können, eine beträchtliche Cohäsionskraft eigen, so muss die gegenseitige Einwirkung der flüssig bleibenden Stoffe, die Wirkung des Auflösungsmittels und die Aenderung, welche durch Krystallisation einer sich absondernden Verbindung in dem Verhältniss der Quantitäten entsteht, sehr mannigfaltige Erscheinungen hervorbringen. Die Versuche, welche ich hierüber angefangen habe, werden in kurzem Licht über diese Sache verbreiten.

7. Ein anderer Umstand, welcher die Wirkung zusammengesetzter Verwandtschaften modificiren kann, ist die Entstehung eines dreifachen Salzes, welches sich niederschlägt. Kennt man indessen den Grad der Auflöslichkeit einer solchen Verbindung, so kann man die Zersetzung, welche statt haben muss, voraus beurtheilen. Eben diese Betrachtung findet auch bei den sogenannten Wahlverwandtschaften ihre Anwendung.

8. Bisweilen bildet sich ein Niederschlag durch Vermischung zweier salzigen Stoffe, die einerlei Säure enthalten; z. B. wenn man salzsaure Bittererde und salzsaure Kalkerde vermischt. Es ist wahrscheinlich, dass sich in diesem Fall zwei Verbindungen bilden, die eine aus einem Ueberschuss der Säure und einem kleinen Theil der beiden Grundlagen, die andere aus dem grösseren Theil der Grundlagen und einem kleineren der Säure[23]).

Dieser Erfolg ist dem ähnlich, den wir oben, Abschnitt 9 § 3 gesehen haben; aber hier ist es die gegenseitige Ver-

Digitized by Google

wandtschaft der beiden Grundlagen selbst, was die Fällung bestimmt.

9. Wir haben (Abschnitt 7) gesehen, dass die Wärme Verbindungen schwächt, indem sie die Flüchtigkeit der Stoffe vermehrt. Diese Kraft ist nicht weniger bei zusammengesetzten, als bei Wahlverwandtschaften wirksam. Es ist dies eine Kraft, die zu den übrigen wirkenden Kräften hinzukommt und welche Vereinigung und Trennung solcher Stoffe bewirkt, welche geneigt sind eine flüchtige Verbindung zu bilden.

Will man daher voraus beurtheilen, was geschehen werde, wenn man zwei Salze der Wirkung der Wärme aussetzt, so hat man bloss zu untersuchen, ob eine der beiden Grundlagen und eine der beiden Säuren eine grössere Flüchtigkeit, als die andere Säure und die andere Grundlage haben. Dann ist man versichert, dass sich bei Anwendung eines zureichenden Wärmegrades die Verbindung der flüchtigen Säure [54] und Grundlage bilden und entweichen, die feuerbeständigere Grundlage und Säure aber gleichfalls sich verbinden und zurückbleiben werden. Unter den Grundlagen bieten das Ammonium und das Quecksilberoxyd, unter den Säuren die Kohlensäure und die Salzsäure vielerlei Anwendungen dieser Wahrheit dar.

10. Die Efflorescenz muss auch in Betrachtung gezogen werden als eine Kraft, welche bei zusammengesetzten Verwandtschaften die Entstehung einer Verbindung, welche diese Eigenschaft besitzt, bestimmen kann. Dieser Kraft ist die Bildung des Natron, in den Niederungen der Natron-Seen und an anderen Orten, wo ähnliche Umstände zusammentreffen, zuzuschreiben.

Die Beobachtungen, welche ich dem (egyptischen) Institut vorgelegt habe und die als eine Fortsetzung der interessanten Beschreibung der Natron-Seen, welche wir dem General *Andreossi* verdanken, anzusehen sind, beweisen, dass folgende Umstände zur Bildung des Natron nothwendig sind: 1. ein Sand, der viel kohlensaure Kalkerde enthält; 2. Feuchtigkeit; 3. die Gegenwart von salzsaurem Natron. Auch habe ich bemerkt, dass die Stengel vom Schilfrohr diese Production sehr begünstigen. Ich habe mich anheischig gemacht, die Entstehung des kohlensauren Natron aus diesen Umständen zu erklären; und ich werde jetzt den Versuch dazu machen.

Man kann den kalkhaltigen Sand, der mit einer beständigen Feuchtigkeit getränkt ist, als eine Auflösung von

Digitized by Google

salzsaurem Natron ansehen, die mit kohlensaurem Kalk in Gegenwirkung gesetzt ist. Aus dem, was im vierten Abschnitt gesagt worden, ergiebt sich, dass durch die Unauflöslichkeit die gegenseitige Einwirkung eines festen und eines flüssigen Stoffes auf einander zwar geschwächt, aber nicht vernichtet wird. In unserem Falle steht daher dieser Einwirkung die Unauflöslichkeit des kohlensauren Kalkes, die aber nicht absolut ist, entgegen. Es muss sich also eine Auflösung eines geringen Theiles von kohlensaurer Kalkerde bilden; woraus folgt (§ 1 und 2), dass die Bestandtheile der kohlensauren Kalkerde und des salzsauren Natron eine gegenseitige Einwirkung auf einander ausüben werden; und hierin liegt der Grund, warum die Gegenwart der kohlensauren Kalkerde [55] eine nothwendige Bedingung zur Entstehung des kohlensauren Natron ist*).

Man muss also die Feuchtigkeit des kalkhaltigen Sandes, worin sich das kohlensaure Natron bildet, als eine Auflösung von salzsaurem Natron und einem kleinen Theil kohlensaurer Kalkerde ansehen. Das Natron befindet sich also in Berührung mit Kohlensäure, und die Efflorescenz, welche dem kohlensauren Natron eigen ist, muss als eine neue Kraft betrachtet werden, welche diese Verbindung abzusondern strebt. In der That, wenn sich in dem mit salzsaurer Kalkerde angeschwängerten Bezirk Rohrstängel

*) Die Auflösung des kohlensauren Kalkes durch salzsaures Kali und schwefelsaures Kali, welche unzweifelhaft eben so wie salzsaures Natron wirken, ist durch einen directen Versuch erwiesen, den wir *Guyton* verdanken. (Mém. de Scheele part. II. Note zu S. 18.) »Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Kali, salzsaurem Kali etc. zu Kalkwasser goss, welches durch kohlensaures Wasser milchicht geworden war, so verschwand auf der Stelle der Niederschlag. Auch entstand kein erdiger Niederschlag, wenn man kohlensaures Wasser zu einer Mischung goss, die aus Kalkwasser und der Auflösung dieser Neutralsalze bestand. Die Flüssigkeit enthielt dann immer freies Laugensalz.« *Guyton* bestreitet *Scheele*'s Meinung, der keine Zersetzung bei salzsaurem und schwefelsaurem Kali, sondern bloss bei Salzen, die Natron zur Grundlage haben, wahrgenommen hatte.

Die Verschiedenheit in der Meinung dieser beiden berühmten Chemiker rührt daher, dass der eine die Zersetzung durch Efflorescenz, welche bloss bei Salzen, deren Grundlage Natron ist, statthaben kann (Abschnitt 8), erwiesen hatte; der andere aber sie in einer Flüssigkeit beobachtet hatte, in welchem letzteren Fall sie aber viel beschränkter ist.

Digitized by Google

finden, welche die Efflorescenz begünstigen, so häuft sich das kohlensaure Natron rings um diese Stängel an; ja öfters bildet es sich gar nicht, wo diese fehlen, wofern die übrigen Umstände, z. B. eine sehr thonige Beschaffenheit des Bodens, dieser Production ungünstig sind; so dass man oft in einem kleinen Abstande nichts als salzsaures Natron findet.

[56] Ich habe diese Erklärung zu bewähren gesucht. In einem Kasten, der in einem Garten des Instituts aufgestellt war, wurde kohlensaurer Kalk und Kieselsand gemengt, beides wohl gewaschen. Hierzu wurde eine gewisse Menge salzsaures Natron gebracht und eine Vertiefung gemacht, um nach und nach Wasser zuzusetzen und die nöthige Feuchtigkeit zu unterhalten. Es bildete sich auf der Oberfläche eine Rinde von salzsaurem Natron, welches schon jetzt die Farbe des Fernabuc-papiers, wie ein Laugensalz, sehr verändert: aber es ist nicht zu erwarten, dass man eine in die Augen fallende Efflorescenz eher als nach Verlauf einer viel längeren Zeit erhalten werde.

11. Die vorhergehenden Betrachtungen zeigen, dass der einzige Unterschied zwischen zusammengesetzten Verwandtschaften und Wahlverwandtschaften darin besteht, dass man bei jenen Stoffe in Wirksamkeit setzt, welche sich ungefähr in einem gleichen Grad der Sättigung befinden, bei dieser hingegen befindet sich ein Stoff (oder auch mehrere), der noch gar nicht gesättigt ist. Daher entsteht im ersten Fall kein veränderter Grad der Sättigung, als insofern sich Verbindungen absondern können. Im letzteren Fall hingegen setzt sich die Wirksamkeit eines noch nicht gesättigten Stoffes mit den schon gesättigten Stoffen in ein Gleichgewicht. Daraus folgt, dass die Cohäsionskraft und Elasticität, bei zusammengesetzten Verwandtschaften, ihre Wirksamkeit vollständiger äussern, als bei Wahlverwandtschaften.

Digitized by Google

Dreizehnter Abschnitt.

Von der Fällung metallischer Auflösungen durch andere Metalle.

1. Wenn man die Metalle durch Stoffe fällt, welche ihnen keinen Sauerstoff entziehen, so behalten die Niederschläge einen Theil der Säure an sich und bisweilen auch einen Theil des Fällungsmittels.

Man hat ein auffallendes Beispiel der Theilung, die unter diesen Umständen stattfindet, [57] an der Fällung des oxygenirten salzsauren Quecksilbers durch die fixen Alkalien, durch Ammonium und Kalkerde. Setzt man den Niederschlag einer hinreichenden Wärme aus, so reducirt sich, nach Beschaffenheit des Niederschlags, eine grössere oder geringere Menge des Quecksilbers; ein anderer Theil sublimirt sich und bildet salzsaures Quecksilber; nicht als ob die Salzsäure sich bloss mit einem Theil des Niederschlags verbunden gehabt hätte, wie ich ehemals glaubte (Mém. de l'Acad. 1780), sondern weil die ausdehnende Kraft der Wärme und die Verwandtschaftskraft der Salzsäure sich gleichsam in das Quecksilberoxyd theilen. Untersucht man den durch Ammonium gemachten Niederschlag, so zeigt sich, dass er Ammonium enthält. Der Niederschlag der salzsauren Eisenauflösung durch Kali enthält Kali. Man könnte dergleichen Thatsachen sehr viele aufstellen.

Wir sind daher berechtigt, die Bemerkungen, welche wir über die Fällung solcher Stoffe gemacht haben, die ihre Auflöslichkeit verlieren, auch auf die metallischen Niederschläge anzuwenden, welche, nach Beschaffenheit aller der Umstände, die während der successiven Fällung einen Einfluss auf die in Wirksamkeit gesetzten Kräfte haben können, sehr verschieden ausfallen und welche eine besondere Untersuchung in einer eigenen Abhandlung verdienen.

Wenn sich aber die Metalle gegenseitig aus ihren Auflösungen niederschlagen, so mischt sich meistens ihre respective Verwandtschaft zum Sauerstoff ins Spiel und der Niederschlag befindet sich zuweilen im metallischen Zustand. Verbände sich nicht irgend eine andere Kraft mit der Verwandtschaft

Digitized by Google

des fällenden Metalls zum Sauerstoff, so müsste sich nach den Grundsätzen, die in dieser Abhandlung festgesetzt worden, der Sauerstoff allezeit zwischen den beiden Metallen, die in Gegenwirkung begriffen sind, theilen im Verhältniss der Kraft, die sie gegen ihn ausüben. Wir müssen daher zu erforschen suchen, was für eine Kraft es sein möchte, durch welche der Niederschlag bestimmt wird, im metallischen Zustand zu erscheinen.

2. Die Verwandtschaft des Quecksilbers, des Goldes und des Silbers gegen den Sauerstoff ist sehr schwach. Die gegenseitige Verwandtschaft, welche die Theilchen im geschmolzenen Zustand, [58] also beim Quecksilber schon in der Temperatur der Atmosphäre behalten, ist hinreichend, ihre Verbindung mit dem gasförmigen Sauerstoff zu verhindern. Aber die Wärme vermindert die gegenseitige Verwandtschaft der Quecksilbertheilchen so sehr, dass eine Vereinigung mit dem Sauerstoff möglich wird: ein höherer Grad von Wärme ist hinreichend, den Unterschied zwischen der Ausdehnung des Quecksilbers und Sauerstoffes so zu vergrössern, dass wieder eine Scheidung erfolgt. Die Wirkung der Wärme ist also anfänglich mehr vortheilhaft dadurch, dass sie die gegenseitige Verwandtschaft der Theilchen vermindert, als nachtheilig dadurch, dass sie das Quecksilber und den Sauerstoff in verschiedene Grade der Ausdehnung versetzt; aber zuletzt vermehrt sie diesen Unterschied so stark, dass die Verbindung wieder unmöglich wird.

Wenn die Cohäsionskraft im Quecksilber hinreichend ist, um die Oxydation zu verhindern, so kann eben diese Kraft in Verbindung mit einem anderen Metall, welches geradezu auf den Sauerstoff wirkt, die Desoxydation befördern. Diese Kraft ist der ähnlich, durch welche Krystallisation und Niederschlag bewirkt wird (Abschnitt 5).

3. Die Theile eines Metalls haben nicht nur unter einander, sondern auch gegen andere Metalle eine gegenseitige Verwandtschaft; daher die Amalgame und Legirungen. Man darf Kupfer nur mit Quecksilber in Berührung bringen, um eine Verbindung beider Metalle zu bewirken. Wenn demnach ein Metall auf eine metallische Auflösung wirkt, so kann ein Theil des Metalles auf den Sauerstoff und auf die Säure wirken, indess der andere sich mit dem Metall der Auflösung zu verbinden strebt. Wir werden also bei der Untersuchung über die metallischen Fällungen des Quecksilbers, des Silbers,

Digitized by Google

des Goldes und des Kupfers, den Einfluss zweier Kräfte erwägen müssen, nämlich der gegenseitigen Verwandtschaft zwischen den Theilen eines Metalles und der Verwandtschaft eines Metalles gegen das andere.

4. Wenn man einen Streifen Kupferblech in eine salpetersaure oder salzsaure Quecksilberauflösung taucht, so wird das Kupfer augenblicklich weiss; das [59] Quecksilber wird reducirt, verbindet sich aber mit dem Kupfer.

Wenn man statt des Kupfers einen polirten Streifen von Eisenblech in eben die Auflösungen taucht, so vergehen mehrere Stunden, ehe sich die Flüssigkeit trübt und man einen Niederschlag bemerkt. Endlich bildet sich ein Niederschlag; aber dieser Niederschlag ist, besonders bei der salzsauren Auflösung zum Theil im oxydirten Zustand und enthält sehr wahrscheinlich einen Antheil Säure.

Wäre die Verwandtschaft eines Metalles gegen den Sauerstoff die einzige Ursache, warum es ein anderes niederschlägt, so müsste das Eisen weit mehr Wirksamkeit als das Kupfer zeigen: denn bekanntlich hat es eine viel stärkere Verwandtschaft zum Sauerstoff und doch ist seine Wirkung langsam, schwierig, unvollständig, die Wirkung des Kupfers hingegen augenblicklich[24]). Aus der Art, wie Kupferoxyd und Eisenoxyd die unzersetzbaren Säuren festhalten, wenn man sie der Einwirkung aussetzt, lässt sich abnehmen, dass der Unterschied in der Verwandtschaft dieser Metalle gegen diese Säuren nur sehr gering sein kann. Ohne Zweifel trägt daher die Verwandtschaft des Kupfers gegen das Quecksilber, mit welchem es sich wirklich verbindet, viel zur Fällung des letzteren in metallischem Zustand bei. Aber die gegenseitige Verwandtschaft der Quecksilbertheile kann allein in dem Versuch mit Eisen, obgleich mit Schwierigkeit, die Reduction des ersten Metalles bewirken. Ein Theil schlägt sich aber auch als Oxyd nieder und hält wahrscheinlich einen Antheil Säure an sich. Dieser Erfolg würde durchaus stattfinden, wenn bloss die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff wirksam wäre. Der metallisch niedergeschlagene Theil aber tritt in keine Verbindung mit dem Eisen.

5. Wenn man eine Silberauflösung durch Kupfer fällt, so besteht der metallische Niederschlag, welcher sich bildet, nicht aus reinem Silber, sondern ist eine Verbindung von Silber mit einem kleinen Antheil Kupfer. Dies Kupfer kann es nicht unmittelbar von dem eingetauchten Blech genommen

Digitized by Google

haben, sondern es muss sich mit ihm aus der Auflösung [60] selbst niedergeschlagen haben. Hier hat die Verwandtschaft beider Metalle ihre Desoxydation bestimmt. Durch Hülfe dieser Kraft bilden sich, wie öfters auch unter anderen Umständen, zwei Verbindungen: die eine zwischen der Säure und dem Kupferoxyd; die andere zwischen dem Silber und einem Theil Kupfer. Die Wirkung der Säure auf das Kupferoxyd und des Silbers auf das Kupfer setzen sich ins Gleichgewicht[25]).

6. Taucht man einen Kupferstreifen in eine Goldauflösung, so zeigt eben so das Gold, welches sich niederschlägt, durch seine erhöhte Farbe, dass es mit Kupfer verbunden sei und die Auflösung enthält nur eine kleine Menge des Kupfers, welches sie dem Kupferblech entzogen hat.

Wenn man ein Eisenblech in die Goldauflösung taucht, so reisst das Gold, welches sich niederschlägt, vielleicht einen Theil des Eisens mit sich. Wenigstens wird es durch die Verwandtschaft des Eisens längs der Oberfläche, mit der es sich verbindet, zum Niederschlag bestimmt. Denn die Vergoldung ist eine Verbindung der beiden Metalle längs der Oberfläche, wo sie in Berührung sind. Hat sich der erste Ueberzug gebildet, so kann die Fällung durch die blosse Cohäsionskraft des Goldes fortdauern.

7. Was ich hier vorgetragen habe, bewährt sich bei der Fällung des Kupfers durch Eisen. Denn zersetzt man eine Kupferauflösung durch einen Streifen Eisen und nimmt die Kupferschicht, die sich daran angesetzt hat, ab, so zeigt die braune Farbe der inneren Fläche, dass das Kupfer hier nicht ganz rein, sondern eisenhaltig ist. Nach der Entstehung dieser ersten Schicht geht die Fällung des Kupfers fort, indem es sich erst an diese und dann an die übrigen nach einander entstehenden Schichten anlegt. Der Anfang der Wirkung ist also der Verwandtschaft des Eisens, der Fortgang der Verwandtschaft der Kupfertheile selbst zuzuschreiben.

8. Der Phosphor schlägt mehrere metallische Auflösungen nieder, wie *Sage* und *Bullion* gezeigt haben*). Ob er gleich eine starke Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, so muss man doch [61] das, was über die Fällung durch Metalle gesagt worden, auch auf seine Wirkung anwenden.

---

*) Journal de physique, année 1781.

Digitized by Google

Pelletier hat bewiesen, dass der Phosphor die Eigenschaft besitzt, sich mit den Metallen zu verbinden. Es kann daher ein Theil des in Wirksamkeit gesetzten Phosphors sich mit dem Sauerstoff verbinden, während der andere eben so auf das Metall wirkt.

Unter den metallischen Auflösungen giebt es einige, auf welche der Phosphor nicht wirkt. Bei andern fällt er das Metall als Oxyd, welches ohne Zweifel einen Theil von der Säure der Auflösung oder von der entstandenen Phosphorsäure an sich hält. Bei anderen endlich reducirt er das Metall. Diese sind Gold, Silber, Kupfer und Quecksilber.

Aus den über diese Fällung gemachten Bemerkungen lässt sich schliessen, dass Kupfer und Silber, indem sie sich niederschlagen, sich mit einem kleinen Theil Phosphor verbinden. Um zwölf Gran Silber niederzuschlagen, wurden drei Gran Phosphor verzehrt. Man erhielt aber durch Abdampfung kaum drei Gran Phosphorsäure in einem dicken gallertartigen Zustand. Soviel Phosphorsäure zu erzeugen, konnte nicht mehr als ein Gran Phosphor verwendet sein. Es mussten sich also mehr als zwei Gran Phosphor mit dem Silber verbunden haben.

Vom Quecksilber wird nur ein Theil reducirt, das übrige bleibt im oxydirten Zustand und verbindet sich mit der Phosphorsäure. Die Cohäsionskraft ist in diesem Fall schwach und bringt keine Verbindung mit dem Phosphor hervor. Die Wirkung bleibt unvollständig, wie oben bei der Anwendung des Eisens (§ 4).

Obgleich das Gold nur eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff und besonders eine weit schwächere als das Kupfer hat, so geht doch seine Fällung durch Phosphor nicht wohl von statten und ein Theil fällt als Oxyd nieder. Der Grund liegt ohne Zweifel darin, dass es wenig Neigung hat, sich mit dem Phosphor zu verbinden; da hingegen beim Kupfer die Verwandtschaft zum Phosphor die Kraft ist, welche die Fällung bewirkt.

[62] Einige der vorgetragenen Bemerkungen bedürfen zu ihrer gänzlichen Bewährung genau wiederholter Versuche. Aber alle Umstände scheinen es mir ausser Zweifel zu setzen, dass die metallischen Niederschläge durch die Cohäsionskraft, welche die Theilchen eines Metalles wieder zu vereinigen strebt und durch die gegenseitige Verwandtschaft einiger Metalle bewirkt werden. Der Erfolg ist daher

Digitized by Google

schneller oder langsamer, vollständiger oder unvollständiger, nach Verhältniss der Stärke, mit der diese Kräfte wirken können*).

Vierzehnter Abschnitt.

Von der resultirenden Verwandtschaft.

Ich nenne diejenige Verwandtschaft eine resultirende, deren Wirkung von mehreren Verwandtschaften in einem und demselben Stoffe entspringt. Die Salpetersäure z. B. besteht aus Sauerstoff und Stickstoff: wirkt sie nun auf Kali, so geschiet dies mit einer Verwandtschaftskraft, die von den Verwandtschaftskräften des Sauerstoffes und Stickstoffes abzuleiten ist. Auch die Wirkung des Kali ist das Resultat der Kräfte, womit es auf jeden Bestandtheil der Salpetersäure wirkt.

2. Zwischen jeden zwei Körpern, die sich auf dem Erdboden finden, hat eine gewisse Verwandtschaft statt. Trägt man Bedenken diesen Grundsatz einzuräumen, so wird man wenigstens zugeben, dass die Anzahl der Ausnahmen nur sehr gering sein könne. Ich darf daher auf diese Voraussetzung Schlüsse bauen und dasjenige, was uns die Erfahrung über die Verwandtschaftskräfte und ihre Modificationen gelehrt hat, auf alle Stoffe anwenden.

Sind diese Schlüsse nicht zu rasch, sind sie vermögend, uns über manche Eigenschaften der Körper einen Aufschluss, den man nicht unmittelbar durch die [63] Erfahrung erhalten kann, zu geben, so werden die Betrachtungen, die ich in diesem Abschnitt vorzutragen habe, einiges Licht auf mehrere Erscheinungen werfen können, welche von chemischen Kräften herrühren, die wir bis jetzt nicht gehörig bestimmen konnten.

3. Ich habe zur Erklärung der resultirenden Verwandtschaft angenommen, dass die Verwandtschaft eines zusammen-

---

*) *Fabroni* hat sehr interessante Beobachtungen über die Wirkung der Metalle auf einander bekannt gemacht. Journal de physique, brumaire an 8.

Digitized by Google

gesetzten Stoffes von den Verwandtschaften seiner Bestandtheile abzuleiten sei. Wir müssen nun untersuchen, was für Umstände die Grundverwandtschaften modificiren und was für Einfluss sie dadurch auf die abgeleiteten Verwandtschaften haben können.

4. Die chemische Wirksamkeit wird geschwächt in dem Maasse, wie die Sättigung zunimmt (II. 10).

Man muss hieraus schliessen, dass die abgeleitete Verwandtschaft eine viel schwächere Kraft sein müsse[26]), als die Grundverwandtschaften, von denen sie abstammt: denn diese haben schon den Anfang einer Sättigung erlitten. Doch können andere Umstände die Wirksamkeit der abgeleiteten Verwandtschaft vergrössern oder auch die Schwächung, welche von der Sättigung herrührt, vermehren.

5. Wenn einer der Stoffe, die sich verbinden, aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, so erlangt er dadurch die Vortheile, welche die Auflösungsmittel gewähren, und seine Verwandtschaftskraft, welche durch die Festigkeit gebunden war, wird thätig, so dass die abgeleitete Verwandtschaft beträchtlich wirksamer werden kann, als es die Grundverwandtschaften zu sein schienen.

Löst man z. B. Schwefel in Kali auf, so äussert das geschwefelte Kali eine starke Wirkung auf das Sauerstoffgas, wenn es durch zugesetztes Wasser flüssig ist oder genug Feuchtigkeit aus der Luft anzieht: denn es verliert hierdurch seine Cohäsionskraft eben so, als wenn es durch den Wärmestoff flüssig geworden wäre; auch kann alsdann das Kali auf den Sauerstoff wirken, obgleich seine Wirkung viel schwächer sein mag, als die des Schwefels, indem sie allein nicht vermögend ist die Elasticität des Sauerstoffgases zu überwältigen. Die Wirksamkeit des Schwefels ist allerdings geschwächt, durch die ganze Kraftäusserung, die er auf das Kali und das zum Auflösungsmittel dienende [64] Wasser wendet: aber er gewinnt mehr durch die Flüssigkeit, die er erhält, als er durch diese Sättigung verliert. Genau zu reden, wirken alle Stoffe, deren Festigkeit durch ein Auflösungsmittel überwältigt ist, durch abgeleitete Verwandtschaft.

6. Umstände, welche den vorigen entgegengesetzt sind, bringen auch einen entgegengesetzten Erfolg hervor. Wenn Stoffe durch die Verbindung, die sie eingehen, fest oder zum Krystallisiren geneigter werden, so vermehrt dieser Umstand den Verlust, den sie durch die Sättigung an ihrer Kraft leiden.

Digitized by Google

Zum Beispiel: Kali und Salpetersäure haben beide die Eigenschaft, sich im Weingeist aufzulösen, und dennoch ist das salpetersaure Kali im Weingeist nicht auflöslich; dies rührt daher, weil in der abgeleiteten Verwandtschaft des salpetersauren Kali die Wirksamkeit der Grundverwandtschaften durch die Cohäsionskraft, welche dieser Verbindung eigen ist und die mit Hülfe des Wassers ihre Krystallisation bewirkt, gebunden ist. Ein Umstand, der diese Erklärung bestätigt, ist dieser, dass die Salze, die nicht aus Wasser krystallisirbar sind, weil sie ihm nur eine schwache Cohäsionskraft entgegensetzen, überhaupt die Eigenschaft besitzen, sich im Weingeist aufzulösen und zwar so, dass sie daraus krystallisiren können, indem die schwächere Wirksamkeit des Weingeistes, der Cohäsionskraft, von der sie nicht gänzlich entblösst sind, nur bis auf einen gewissen Punkt widerstehen kann. Dass sich das salpetersaure Kali bis auf einen gewissen Punkt im Wasser auflöst, rührt daher, weil die Auflöslichkeit des Kali sowohl als der Salpetersäure im Wasser grösser ist, als ihre Auflöslichkeit im Weingeist.

7. Die Stoffe wirken im Verhältniss der Menge, welche innerhalb des Wirkungsraumes sein kann (Abschnitt 4).

Hieraus folgt, dass die Wirksamkeit eines zusammengesetzten Stoffes viel grösser sein kann, als die Kraft seiner Bestandtheile, wenn die Bestandtheile oder einer von beiden aus dem elastischen in den tropfbaren Zustand übergehen. Denn sie bringen alsdann in den Wirkungsraum eine grössere Masse, deren Wirksamkeit den Verlust, welchen sie durch Sättigung leiden, weit übersteigen kann.

So kann das Kali den Widerstand der [65] Elasticität des Sauerstoffgases und Stickgases nicht überwältigen; aber wenn diese beiden Stoffe sich verbunden haben und die tropfbare Salpetersäure bilden, so wirken sie in weit grösserer Menge auf das Kali, als in dem gasförmigen Zustand möglich war. Ist also gleich ihre Wirksamkeit durch den Anfang einer Sättigung geschwächt, so wird sie doch durch den gedachten Umstand weit beträchtlicher, als sie sein könnte, wenn sich Sauerstoff und Stickstoff im gasförmigen Zustand befänden.

8. Die Verwandtschaftskraft eines Stoffes, der mit einem zusammengesetzten Stoff in Verbindung tritt, vereinigt sich mit den Grundverwandtschaften desselben, um die eingegangene Verbindung gegen die Einwirkung anderer Stoffe zu schützen. So entzieht zwar z. B. das Eisen dem Stickstoff leicht Sauer-

Digitized by Google

stoff oder vielmehr es theilt ihn zwischen sich und dem Stickstoff: ist aber die Salpetersäure mit Kali verbunden, so ist das Eisen nicht mehr im Stande, den Sauerstoff bei der gewöhnlichen Temperatur davon zu trennen; doch wird in höherer Temperatur die Verwandtschaftskraft des Kali durch den vermehrten Unterschied der Ausdehnungskraft so geschwächt, dass sich das Eisen mit dem Sauerstoff verbinden kann.

Aus der oxygenirten Salzsäure, wo der Sauerstoff sich nur in einem niedrigen Grad der Sättigung befindet und wo er folglich nur schwach an die Salzsäure gebunden ist, geht derselbe leicht in andere Verbindungen über. Aber ob er sich gleich in dem oxygenirten salzsauren Kali in viel grösserer Menge befindet, so wird er doch aus dieser Verbindung viel schwerer durch oxydirbare Stoffe ausgeschieden[27]).

Phosphorsaure Kalkerde wird durch Kohle, selbst in einem hohen Grade der Hitze, nicht zersetzt. Befindet sie sich aber in dem gesäuerten Zustande, so kann der Theil der Phosphorsäure, den man als überschüssig über den Sättigungspunkt ansehen kann, durch Kohle zersetzt werden, weil derselbe durch keine hinlängliche Masse der Grundlage geschützt wird; und bloss dieser Theil ist es, welcher Phosphor liefert, wenn man sich zu seiner Zubereitung der phosphorsauren Kalkerde bedient, nachdem man sie vermittelst der Schwefelsäure in den gesäuerten Zustand versetzt hat.

[66] 9. Das Gegentheil vom Vorigen findet statt, wenn man nicht einen sättigenden Stoff, welcher der resultirenden Verwandtschaft gleichsam zum Band dienen könnte, sondern einen solchen Stoff hinzusetzt, der eine neue Verbindung zu bilden oder einen der Bestandtheile an sich zu ziehen sucht. Wenn man z. B. Schwefelsäure in ein Gemeng von Eisen und Wasser giesst, so begünstigt diese Säure die Zersetzung des Wassers, indem sie sich mit dem Metall und mit einem gewissen Antheil des Sauerstoffes zu verbinden sucht; eine Kraft, welche sich mit der wider die Verbindung des Sauerstoffes und Wasserstoffes gerichteten Kraft des Metalles vereinigt.

10. Aus dem Vorhergehenden lässt sich folgern, dass dasjenige, was bei Beurtheilung der resultirenden Verwandtschaften zusammengesetzter Stoffe in Erwägung zu ziehen ist, sich auf folgende Punkte zurückbringen lässt: 1. auf die Vortheile des tropfbaren Zustandes, in welcher Rücksicht man auf sie die Theorie der Auflösungsmittel anwenden muss;

Digitized by Google

2. auf die Neigung gewisser Stoffe zur Festigkeit, welche entgegengesetzte Wirkungen hervorbringt, die nach den Gesetzen der Cohäsionskraft zu beurtheilen sind (V.); 3. auf die Concentrirung gasförmiger Stoffe, welche eine eigene Betrachtung erfordert, deren Resultate aber immer mit einem der beiden vorigen Punkte zusammentreffen.

Die im 7. und 8. Paragraphen vorgetragenen Bemerkungen lehren, dass in zusammengesetzten Körpern, worin sich gasförmige Stoffe im concentrirten Zustand befinden, durch die Aenderung des Aggregatzustandes Verwandtschaften entstehen, die man als neu ansehen kann, indem sich eine Kraft bildet, auf welche man das Entgegengesetzte von dem, was über die Elasticität (VI.) gesagt worden, anwenden muss.

Ein Hauptunterschied zwischen der zusammengesetzten Verwandtschaft, wovon ich im 12. Abschnitt geredet habe, und zwischen derjenigen, die aus der Zusammensetzung von Stoffen entspringt, besteht darin; dass bei der ersteren sehr wenig Veränderungen in dem Zustand der zusammengebrachten Bestandtheile vorgehen, und dass sie, so lange nicht Cohäsion und Elasticität ins Spiel treten, so betrachtet werden können, wie es im ersten Paragraph des 12. Abschnittes geschehen ist; bei zusammengesetzten Stoffen hingegen, in welchen elastische Stoffe verdichtet enthalten sind, bildet sich eine neue [67] Kraft, welche man mit der Cohäsionskraft vergleichen kann, welche bei Vermengung mehrerer Stoffe entsteht, und welche die Verbindungen bestimmt, die in dem Gemenge entstehen können oder die auch durch entgegengesetzte Kräfte überwältigt werden muss.

11. Der Wärmestoff zerstört durch Vermehrung der Elasticität die resultirende Verwandtschaft solcher Stoffe, deren Bestandtheile eine ungleiche Ausdehnbarkeit haben; gemäss dem was oben (Abschnitt VII.) vorgetragen worden.

12. Die Erfahrung lehrt ferner, dass, wenn auch eine resultirende Verwandtschaft nicht hinreicht, die Zersetzung des Stoffes zu verhindern, sie doch dieselbe in vielen Fällen langsam verlaufend machen könne. Dieser langsamen Wirkung, dieser fortschreitenden Veränderung der inneren Mischung, die allmählich von einer Stufe der Sättigung zur andern übergeht, muss man den grössten Theil der Erscheinungen zuschreiben, die man bei der Vegetation, bei der Gährung, in der thierischen Oekonomie und überhaupt bei solchen Stoffen wahrnimmt, welche gasförmige Stoffe im verdichteten Zustand

Digitized by Google

enthalten*). Ein Gegenstand der noch vieler Aufklärung bedarf.

13. Die resultirende Verwandtschaft muss immer nur als eine einheitliche Kraft angesehen werden, so lange die Stoffe, von denen sie herrührt, in Verbindung bleiben. Geht aber eine Zersetzung vor, so muss man die Grundverwandtschaften, von denen sie abhängt, in Betrachtung ziehen. Die Zersetzung aber geschieht dem gemäss, was ich über die Theilung eines Stoffes, im Verhältniss der entgegengesetzten Kräfte die auf ihn wirken, vorgetragen habe.

14. Es geschieht bisweilen, dass ein Stoff zum Theil durch resultirende Verwandtschaft, zum Theil durch seine Grundverwandtschaften [68] wirkt. Wenn man ein Metall in Salpetersäure auflöst, so übt ein Theil dieser Säure eine resultirende Verwandtschaft aus, ein anderer Theil wirkt durch seine Grundverwandtschaften, so dass der Sauerstoff dieses letzten Theiles sich zwischen dem Metall und dem Stickstoff theilt und dass das Oxyd, welches sich bildet, sich in der nichtzersetzten Säure auflöst.

15. Es ergiebt sich aus dem, was über die resultirende Verwandtschaft gesagt worden, dass man sich eine falsche Vorstellung von den Eigenschaften eines Körpers machen könne, wenn man sich, wie bisweilen geschehen ist, darauf beschränkt, seine Bestandtheile auszumitteln, andere Umstände der Mischung aber aus der Acht lässt, besonders aber, ob einer oder der andere Bestandtheil eine beträchtliche Veränderung seines Aggregatzustandes erlitten habe. Der Sauerstoff hat nicht die nämliche chemische Kraft, wenn er sich in gasförmigem Zustand befindet, als wenn er in Verbindung mit Stickstoff, Wasserstoff, Kohle, Schwefel oder einem Metall eine resultirende Kraft ausübt.

So äussert der Sauerstoff nicht die nämliche Kraft, er hat nicht dieselbe resultirende Verwandtschaft in der vollkommenen und unvollkommenen Schwefelsäure. Denn ob er gleich in der vollkommenen mit einer geringeren Menge Schwefel

---

*) Ich habe mich bisweilen dieser Veränderungen der Mischung in den chemischen Erklärungen bedient, die ich Gelegenheit gehabt habe zu geben. Besonders ist dieses in den Vorlesungen in der Ecole normale geschehen, wo ich die resultirende Verwandtschaft mit dem Namen collective Verwandtschaft bezeichnet und sie von den Grundverwandtschaften unterschieden habe.

Digitized by Google

verbunden ist, so hängt er doch weit fester damit zusammen, als in der unvollkommenen, und übt in derselben eine viel stärkere chemische Kraft aus, weil er verdichteter ist*).

Man darf das Sauerstoffgas, das im Wasser aufgelöst ist, nicht mit dem verwechseln, das durch seine Verbindung mit Wasserstoff das Wasser bildet. Die Verschiedenheit der Verdichtung, in welcher sich beide befinden, macht daraus zwei Stoffe, die in Ansehung ihrer chemischen Kräfte sehr verschieden sind.

Man muss also entweder alle Umstände der Mischung eines Körpers in Betrachtung ziehen, um seine Eigenschaften zu erklären, oder man muss sich begnügen, dieselben bloss durch Erfahrung zu bestimmen; so wie man seine Aufmerksamkeit auf alle [69] Umstände einer chemischen Wirkung richten muss, um daraus das Resultat derselben zu erklären, oder sich gleichfalls begnügen muss, dasselbe nur durch Erfahrung auszumitteln.

Fünfzehnter Abschnitt.

Summarische Wiederholung.

1. Man hat in vielen Fällen bemerkt, dass die Wirksamkeit eines Stoffes um so schwächer wird, je mehr er sich dem Zustande der Sättigung nähert, und man hat sich dieser Schwächung der Kraft zur Erklärung vieler chemischen Erscheinungen bedient. Man hat geurtheilt, dass ein Metall der Salpetersäure nur einen gewissen Theil des Sauerstoffes entziehen könne, weil, wenn das Verhältniss desselben genug vermindert sei, der Ueberrest sehr fest mit dem Stickstoff zusammenhänge. Man hat behauptet, dass der Wasserstoff gewissen Metalloxyden nur einen Theil des Sauerstoffes entziehen könne. Man hat eingesehen, dass ein Stoff, der die Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, mit der auflösenden Kraft derselben in ein Gleichgewicht komme, so dass er nach den

*) Ich habe die Wirkungen der Verdichtung in einer Abhandlung über die unvollkommene Schwefelsäure bemerklich gemacht. Annales de Chimie, année 1789.

Digitized by Google

verschiedenen Graden der Trockenheit der Luft bald Wasser entzieht, bald wieder abtritt. Man hat erkannt, dass der Widerstand, womit sich die letzten Theile einer Verbindung, der Ausscheidung eines Stoffes, sie geschehe durch eine Verwandtschaft oder durch die Wärme, widersetzen, weit stärker sei als zu Anfang der Zersetzung, und dass er bisweilen so stark sei, dass keine vollständige Zersetzung stattfindet, sowie man z. B. weiss, dass man durch Wärme nur einen Theil Sauerstoff von dem Braunsteinoxyd trennen könne.

In allen diesen Fällen hängen also die Verbindungen, welche sich durch die Gegenwirkung chemischer Kräfte bilden, nicht bloss von den Verwandtschaftskräften, sondern auch von dem Verhältniss der wirkenden Stoffe ab. Ich habe also bloss das, was die Erfahrung in vielen Fällen anzunehmen zwingt, auf alle chemischen Erscheinungen angewendet und das, was unmittelbar hieraus folgt, auseinandergesetzt.

2. Diese Folgerungen sind: dass die Wirksamkeit der Stoffe von ihrer Verwandtschaftskraft und von der Menge, die [70] sich im Wirkungsraum befindet, abhängt; dass die letztere ersetzen kann, was der ersteren abgeht, und dass die chemische Wirkung jedes Stoffes den Sättigungsgraden proportional ist, welche er hervorbringt. Ich habe durch die Benennungen chemische Masse oder Masse die Quantitäten bezeichnet, welche durch gleiche Grade der Sättigung bestimmt, folglich dem Sättigungsvermögen proportional sind. Streben demnach zwei Stoffe zugleich zur Verbindung mit einem dritten, so bringt jeder einen Sättigungsgrad hervor, der seiner Masse proportional ist[28]). Auch die Unterlage der Verbindung theilt ihre Wirksamkeit im Verhältniss der gegenwirkenden Massen, und ändert man diese, so ändern sich auch die Resultate.

3. Ich habe alle Arten von Kräften in Betrachtung gezogen, welche durch übereinstimmende oder entgegengesetzte Wirkung mit der gegenseitigen Verwandtschaft der Stoffe und nach dem festgesetzten Grundsatz einen Einfluss auf die Verbindungen und chemischen Erscheinungen haben können. Diese Kräfte sind folgende: die Wirkung der Auflösungsmittel oder die Verwandtschaft, welche auch sie im Verhältniss ihrer Menge ausüben; die Cohäsionskraft, welche die Wirkung von der gegenseitigen Anziehung der Theilchen eines einfachen oder zusammengesetzten Stoffes ist; die eigenthümliche oder durch Wärme bewirkte Elasticität, welche man als eine Wirkung von der Verwandtschaft des Wärme-

Digitized by Google

stoffes ansehen kann; die Efflorescenz, deren Grund man in einer noch unbekannten Verwandtschaft suchen kann, die aber nur in einigen seltenen Fällen wirkt; auch die Schwere äussert einen Einfluss, besonders insofern sie die Zusammenpressung elastischer Flüssigkeiten bewirkt, man kann sie aber in jedem Fall ohne Nachtheil mit der Cohäsionskraft vereinigen.

4. Ich habe untersucht, ob es möglich sei, das Verhältniss der Wahlverwandtschaften zweier Stoffe gegen einen dritten zu bestimmen. Ich habe gezeigt, dass man zu dem Ende bestimmen müsste, in welchem Verhältniss dieser dritte Stoff sich selbst oder vielmehr seine Wirksamkeit zwischen den beiden gegenwirkenden theilen müsste. Aber ich habe auch die unüberwindlichen Hindernisse gezeigt, welche in den Mitteln liegen, die man nothwendig anwenden müsste, um jenes Verhältniss [71] zu bestimmen, sowie in den Veränderungen des Aggregatzustandes, die hierbei entstehen können.

5. Da die Verwandtschaftstafeln sämmtlich auf der Voraussetzung beruhen, dass alle Stoffe Verwandtschaftskräfte von verschiedener Stärke besitzen, durch welche sie Zersetzungen und Zusammensetzungen hervorbringen, und zwar unabhängig von ihrer Quantität, und von allen übrigen Umständen, welche auf die Resultate Einfluss haben können, so müssen diese Tafeln nothwendig eine falsche Ansicht von der chemischen Wirksamkeit aller der Stoffe geben, die in denselben classificirt sind.

6. Der Ausdruck Wahlverwandtschaft selbst verleitet nothwendig zu einer falschen Vorstellung: denn er setzt eine vollständige Vereinigung eines Stoffes mit einem zweiten, in der Gegenwart eines dritten, voraus: da doch unter diesen Umständen nichts als eine mancherlei Bedingungen untergeordnete Theilung seiner Wirksamkeit erfolgen kann.

7. Die Wirksamkeit von zwei, drei und mehreren Stoffen steht unter den nämlichen Gesetzen und das Resultat derselben hängt ab von ihrer Verwandtschaftskraft, von ihrem Verhältniss, von dem Grade der Sättigung, in welchem sie stehen, und von der zusammenstimmenden oder entgegengesetzten Wirkung der Kräfte, die sie ausüben.

In allen Fällen, wo bloss flüssige Stoffe gemischt werden, entsteht eine gegenseitige Sättigung. So lange kein Niederschlag oder Gasentwicklung stattfindet, tritt alles in eine einzige gleichförmige Mischung, wo sich alle Kräfte in ein

Digitized by Google

Gleichgewicht setzen. Aber wenn sich die Wirksamkeit eines oder des anderen Stoffes theilt, weil sich entgegengesetzte Kräfte oder ungleiche Grade der Sättigung finden, so werden gewisse Stoffe nach der Mischung durch eine schwächere Kraft zurückgehalten als vor derselben. Sie werden jetzt der Cohäsionskraft, der Elasticität oder anderen Verwandtschaftskräften weichen, denen sie vorher widerstehen konnten.

8. Die Cohäsionskraft, die man bisher bloss als ein Hinderniss der Auflösung angesehen hatte, beschränkt nicht allein die Quantität der Stoffe, welche man in einer Flüssigkeit in Wirksamkeit setzen kann, und modificirt dadurch die Grade der Sättigung, welche entstehen; sondern sie ist auch die Ursache der Niederschläge und Krystallisationen und bestimmt die Mischungsverhältnisse der sich ausscheidenden Verbindungen. [72] Ja sie bewirkt bisweilen die Ausscheidung eines Stoffes, ohne dass dieser in Verbindung mit einem anderen tritt, wie wir dies bei gewissen metallischen Niederschlägen gesehen haben. Ich habe Unauflöslichkeit und Cohäsionskraft unterschieden, weil jene bloss ein Verhältniss gegen das Auflösungsmittel anzeigt, diese aber eine Wirkung von der gegenseitigen Verwandtschaft der Theile eines einfachen oder zusammengesetzten Stoffes ist, sofern man ihn als homogen ansehen kann.

Die Elasticität bringt entgegengesetzte Wirkungen wie die Cohäsion hervor. Sie bestehen entweder darin, dass in einer Flüssigkeit gewisse Stoffe der Wirkung der übrigen entzogen werden, oder dass nur das Verhältniss vermindert wird, worin sich ein Stoff innerhalb des Wirkungsraumes befindet. Befinden sich aber alle Stoffe im gasförmigen Zustand, so steht ihre Wirksamkeit unter den allgemeinen Gesetzen.

Tafeln, welche für die mancherlei Verbindungen, die sich bilden können, die Disposition zur Unauflöslichkeit oder zur Flüchtigkeit darlegten, würden in sehr vielen Fällen dienen können, vorauszusehen, was für Verbindungen durch die Mischung verschiedener Stoffe und durch den Einfluss der Wärme entstehen könnten.

9. Der Wärmestoff wirkt auf die Körper, wie andere Auflösungsmittel. Nur muss er sich nicht in dem Zustande strahlender Wärme befinden; denn in diesem Zustande ist er ausser Verbindung.

Er muss den grössten Theil der Cohäsionskraft überwältigen, um einen Körper flüssig zu machen. Andere Verwandtschaften können sich mit ihm zu diesem Zweck ver-

Digitized by Google

einigen, so wie er selbst die Kraft anderer Auflösungsmittel unterstützt.

Er vertheilt sich unter die Körper weder im Verhältniss ihrer wägbaren Masse noch ihres Raumes, wenn er sie nach dem Thermometer zu gleichen Graden der Temperatur bringt: so wie eine Säure nicht gleiche Theile von alkalischen Stoffen anzieht, um gleiche Grade der Sättigung hervorzubringen. Und wenn man, sowie man Tafeln der specifischen Wärme hat, [73] auch Tafeln der specifischen Acidität und Alkalinität verfertigte, so würden, wie jene das Vermögen Wärmestoff zu binden, so diese das Sättigungsvermögen der Körper darlegen[29]*).

Doch würde ein Unterschied beider Tafeln darin liegen, dass die der Acidität und Alkalinität, die ganze volle Sättigung bis zu einer angenommenen Grenze, enthalten würden, weil man reine Säuren und Alkalien anwenden kann: die specifischen Wärmen hingegen können nur von einer unbekannten Grenze der Sättigung an bis zu einer anderen bestimmt werden: denn alle Körper, mit denen man den Versuch anstellen kann, sind schon mit einer gewissen Menge von Wärmestoff gesättigt; und die Resultate, welche man zwischen zwei Graden der Thermometerscale erhält, stehen in keinem bekannten Verhältniss mit der Totalmenge. Von dem einen auf das andere schliessen zu wollen, ist eben so viel, als wenn man die Auflösbarkeit des salzsauren Natron und salpetersauren Kali durch Versuche bestimmen wollte, die bloss in der Nähe entweder des Siedpunktes oder des Frostpunktes gemacht wären. Im ersten Fall würden wir sagen, dass drei Theile Wasser zur Auflösung von einem Theil salzsaurem Natron, aber nur ein halber Theil zur Auflösung von einem Theil salpetersauren Kali erforderlich sei; im zweiten Fall müssten wir sagen, dass weit weniger Wasser zur Auflösung des salzsauren Natron als des salpetersauren Kali erforderlich sei**).

---

*) Mehrere Chemiker haben sich mit der Bestimmung der Bestandtheile chemischer Verbindungen beschäftigt; keiner von ihnen in solcher Ausdehnung und mit solchem Erfolge, wie der berühmte *Kirwan*, doch sind seine Methoden einigen Einwürfen ausgesetzt. — Derselbe Chemiker hat den Satz ausgestellt, dass die Verwandtschaften den Mengen proportional seien, welche Sättigung bewirken; doch betrachtet er sie als Kräfte, die unabhängig sind von den Mengen und den anderen Bedingungen, welche sie abändern.

**) Diese Betrachtung, dass die specifische Wärme nie ein be-

Digitized by Google

[74] Geht ein Körper in den Zustand der Festigkeit über, so nöthigt die Cohäsionskraft einen Theil des Wärmestoffes sich auszuscheiden; ebenso wie ein Salz, wenn es krystallisirt, einen Theil des Auflösungsmittels oder gar einen Theil der verbundenen Säure oder des Laugensalzes fahren lässt.

10. Man kann in der That sagen, dass die Verwandtschaftskräfte selbst durch Tafeln des Sättigungsvermögens vorgestellt werden würden: denn sie würden das Maass der chemischen Wirkung für einen gemeinschaftlichen Grad der Sättigung, dergleichen für Laugensalze und Säuren die Neutralität, für den Wärmestoff die Temperatur ist, bestimmen. Aber man würde daraus keinen Schluss auf die chemische Wirkung bei einem anderen Grade der Sättigung oder überhaupt bei einer veränderten Beschaffenheit der Umstände, wo Cohäsion und Elasticität ins Spiel kommen könnten, ziehen dürfen.

11. Nachdem ich alle Kräfte, welche bei einer chemischen Erscheinung zugleich wirken können, erörtert hatte, so untersuchte ich, wie die Verwandtschaftskraft eines zusammengesetzten Körpers von seinen Bestandtheilen abhängig sein könne. Ich suchte auf diese Art begreiflich zu machen, dass die mannigfaltigen Kräfte, von welchen die chemischen Erscheinungen. herrühren, bloss in den Eigenschaften der einfachen Stoffe ihren Grund haben können.

Die vorgetragenen Bemerkungen zeigen, dass dasjenige, was hauptsächlich den Charakter solcher zusammengesetzten Stoffe, deren Verwandtschaft man als einfach ansieht, bestimmt, die Verdichtung ihrer Bestandtheile sei. Durch sie entsteht eine neue Verwandtschaft, die von der, welche die Bestandtheile im elastischen Zustand hatten, sehr verschieden ist. Die Dinge aber, durch welche die Grundverwandtschaften modificirt werden, sind folgende: der Grad der Sättigung; die Cohäsionskraft; die Veränderungen der Elasticität; die resultirende Verwandtschaft kann ferner durch eine [75] neue Verbindung einen neuen Grad der Sättigung erhalten, durch welchen die Bestandtheile des zusammengesetzten Stoffes in ihrer Verbindung geschützt werden; oder sie kann durch Stoffe, die ge-

---

kanntes Verhältniss gegen den sämmtlichen mit dem Körper verbundenen Wärmestoff hat, macht es allein augenscheinlich, dass die Versuche, durch welche *Rumford* zu beweisen glaubte, dass der Wärmestoff kein Bestandtheil der Körper sei, zu dieser Schlussfolge nicht berechtigen können.

Digitized by Google

neigt sind mit einem der Bestandtheile in Verbindung zu treten, geschwächt werden.

12. Alle Betrachtungen, die ich über die chemische Wirksamkeit der Stoffe vorgetragen habe, hindern nicht, den ganzen Inbegriff des chemischen Vermögens, dass ein Körper unter gegebenen Umständen, sei es durch seine gegenwärtige Mischung, oder durch seine Menge, oder selbst durch die Dazwischenkunft anderer Verwandtschaftskräfte äussert, seine Verwandtschaft zu nennen. Aber man muss sich hüten, dies Vermögen als eine beständige Kraft anzusehen, welche alle Zusammensetzungen und Zersetzungen bewirke. Dies hiesse, von dem, was dies Vermögen jetzt ist, einen Schluss auf das machen, was es unter anderen Umständen, die seine Kraft ganz anders bestimmen können, sein soll; dies hiesse alle Veränderungen übersehen, welche dieses Vermögen, vom ersten Augenblick seiner Wirkung an, bis zu dem Punkt, wo ein Gleichgewicht eintritt, erleidet.

13. Ich habe in dieser Abhandlung eine Erklärungsart der chemischen Erscheinungen vorgelegt, welche sich gleichförmig in der ganzen Chemie anwenden lässt. Ich habe alle Kräfte in Betrachtung gezogen, welche bei diesen Erscheinungen mitwirken, und habe zu bestimmen gesucht, welchen Einfluss jede nach Beschaffenheit der Umstände habe. Man wird es bedauern, dass wir die Hoffnung aufgeben müssen, die chemische Kraft der Körper, ohne Rücksicht auf die Umstände, wodurch sie modificirt wird, zu messen: aber man wird sich bald überzeugen, dass die Verwandtschaftstafeln nichts als ziemlich unfruchtbare Register gewisser Thatsachen sind, welche den Nachtheil bringen, dass sie die Aufmerksamkeit von fruchtbareren Ideen abziehen, durch deren Hülfe man einen grossen Theil der chemischen Erscheinungen vorhersehen, oder auch den Erfolg erklären und leiten kann, ohne Hypothesen, und ohne particuläre Grundsätze zur Erklärung der Anomalien nöthig zu haben.

Digitized by Google

[76] Von dem Einfluss der Quantitäten bei zusammengesetzten Verwandtschaften[30]).

1. Ich habe in den Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft die vornehmsten Erscheinungen auseinander gesetzt, welche die zusammengesetzte Verwandtschaft hervorbringt, wofern sich eine Cohäsionskraft oder Elasticität ins Spiel mischt, welche stark genug ist, denjenigen Wechsel der Grundlagen hervorzubringen, den man bisher einem Uebergewicht der trennenden über die ruhenden Verwandtschaften zugeschrieben hat. Dagegen habe ich mich nicht auf die Erörterung der Modificationen eingelassen, welche von dem Verhältniss der in Wirksamkeit gesetzten Stoffe herrühren, wenn keine vorhandene Cohäsionskraft stark genug ist, um diese Modification unmerklich zu machen. Ich habe (Abschnitt XII, § 6) versprochen, wieder zu diesem Gegenstand zurück zu kehren, und erfülle jetzt dieses Versprechen.

Nach der vorgetragenen Theorie (Abschnitt V, § 5) üben alle Stoffe eine gegenseitige Wirksamkeit aus, so lange sie sich in dem Zustand der Flüssigkeit befinden. Demnach sind z. B. in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali und salzsaurem Natron diese beiden Salze gar nicht gesondert, so lange nicht eine besondere Ursache die Trennung ihrer Verbindungen bewirkt. Man hat also eigentlich in der Auflösung nur Schwefelsäure, Salzsäure, Natron und Kali. Ich werde mich indessen doch der gewöhnlichen Art sich auszudrücken bedienen, woraus aber nach dieser Vorerinnerung keine Zweideutigkeit entstehen kann.

2. Ich fange mit solchen Mischungen an, wo eine beträchtliche Krystallisationskraft entscheidet, was für Verbindungen entstehen sollen.

Versuch A. Es wurden gleiche Theile von salpetersaurer Kalkerde und schwefelsaurem Kali gemischt. Nach Absonderung [77] der schwefelsauren Kalkerde, welche sich gleich bei der Vermischung bildete und deren ich in den folgenden Versuchen nicht weiter erwähnen werde, wurde die Flüssigkeit abgedampft und ich erhielt bei den successiven Operationen nichts als salpetersaures Kali und schwefelsaure Kalkerde. Doch erhielt ich nach der letzten Abdampfung einige Krystalle von schwefelsaurem Kali und es blieb bloss eine geringe Menge einer unkrystallisirbaren Flüssigkeit übrig, worin kohlensaures

Digitized by Google

Natron und salpetersaure Schwererde einen Niederschlag machten, so dass sie aus einer geringen Menge von Schwefelsäure und Kalkerde und wahrscheinlich aus einer viel grösseren Menge von salpetersaurem Kali bestand.

Die Menge der schwefelsauren Kalkerde, welche sich während der Abdampfungen absonderte, war weit grösser, als die Menge, welche man aus einer blossen Auflösung dieses Salzes im Wasser erhalten haben würde; und hieraus folgt, dass die Auflöslichkeit desselben durch die Einwirkung der übrigen Stoffe vergrössert worden.

Versuch B. Zwei Theile von schwefelsaurem Kali und ein Theil von salpetersaurer Kalkerde gaben bei der ersten Abdampfung schwefelsaures Kali und schwefelsaure Kalkerde und bei den folgenden salpetersaures Kali nebst den beiden genannten schwefelsauren Salzen und zwar die letzteren in abnehmendem Verhältniss bis zur letzten Krystallisation. Es blieben zuletzt bloss einige Tropfen einer Flüssigkeit übrig, in welcher sich nichts krystallisirte. Kohlensaures Natron fällte daraus nichts, wohl aber salpetersaurer Baryt. Sie bestand daher wahrscheinlich aus schwefelsaurem Kali und einem kleinen Antheil von salpetersaurem Kali.

Versuch C. Zwei Theile salpetersaure Kalkerde und ein Theil schwefelsaures Kali gaben bei der ersten Abdampfung wenig schwefelsaure Kalkerde, und vermittelst der Abkühlung salpetersaures Kali; die übrigen Abdampfungen lieferten bloss salpetersaures Kali. Doch zeigten sich bei der letzten, auf der Oberfläche der Flüssigkeit einige Krystalle von schwefelsaurer Kalkerde. Und obgleich der letzte ziemlich beträchtliche Rückstand [78] zu wiederholten Malen abgedampft und abgekühlt wurde, so zeigten sich doch weiter keine Krystalle irgend eines Salzes. Dieser nicht krystallisirbare Rückstand wurde mit Weingeist behandelt und liess so einen Rückstand, welcher in Wasser aufgelöst mit salpetersaurem Baryt beinahe gar keinen Niederschlag machte. Er enthielt daher fast gar keine Schwefelsäure und bestand aus reinem salpetersaurem Kali. Was der Weingeist ausgezogen hatte, war salpetersaure Kalkerde mit einem kleinen Antheil von salpetersaurem Kali. Der unkrystallisirbare Rückstand war demnach aus salpetersaurem Kali und salpetersaurer Kalkerde zusammengesetzt.

Man sieht, dass sich in diesem Versuche die schwefelsaure Kalkerde viel weniger auflöslich erwies als in den vorher-

Digitized by Google

gehenden und dass ein beträchtlicher Theil des salpetersauren Kali seine Krystallisirbarkeit, durch die Einwirkung der salpetersauren Kalkerde, verloren hatte.

3. In diesen drei Versuchen musste sich schwefelsaure Kalkerde bilden, weil sich Kalkerde und Schwefelsäure in Berührung befanden, und sie musste sich ausscheiden wegen der Unauflöslichkeit, die dieser Verbindung eigen ist.

Die schwefelsaure Kalkerde wurde in den Versuchen *A* und *B* weit auflöslicher, als sie es für sich ist, durch eine Einwirkung der übrigen in der Auflösung befindlichen Stoffe; im Versuch *C* hingegen wurde ihre Auflösbarkeit nicht merklich vermehrt, wahrscheinlich deswegen, weil die salpetersaure Kalkerde und das salpetersaure Kali, welche die unkrystallisirbare Flüssigkeit bildeten, gegenseitig eine Anziehung gegen einander ausübten, wodurch ihre Einwirkung auf die schwefelsaure Kalkerde sehr geschwächt wurde.

4. Ich will vors erste aus diesen Betrachtungen die Theorie der unkrystallisirbaren Rückstände, welche man in abgedampften Salzauflösungen findet, ableiten; und die folgenden Versuche werden zur Bestätigung derselben dienen.

Die salzigen Stoffe üben gegenseitig eine Wirkung auf einander aus, welche ihre Auflösbarkeit vermehrt, eine Wirkung, welche besonders durch die Versuche [79] meines gelehrten Collegen *Vauquelin* erwiesen worden (Annales de Chimie, t. 13). Diese gegenseitige Wirkung ist nicht bei allen Salzen gleich, indessen hat man geglaubt, dass die erdigen Mittelsalze die Auflösbarkeit des salpetersauren Kali nicht vermehren könnten; und doch sind es eben diese, welche sie am stärksten vermehren.

Ohne Zweifel giebt es in der Wirkung der Salze in Ansehung dieses Punktes einen gewissen Unterschied, der von der eigenthümlichen Beschaffenheit derselben abhängt: doch ist dieser Unterschied überhaupt nur klein und weit geringer als der Unterschied der Krystallisationskraft.

Versuch D. Eine Mischung von gleichen Theilen salpetersaurem Kali und schwefelsaurem Kali gaben durch Abdampfung successiv, und im Verhältniss ihrer Auflösbarkeit schwefelsaures Kali und salpetersaures Kali, ohne einen nicht krystallisirbaren Rückstand zu lassen. Als aber eben der Versuch mit einer Mischung von salpetersaurem Natron und schwefelsaurem Natron gemacht wurde, welche beide nur eine schwache Neigung zu krystallisiren und beinahe gleiche Auf-

Digitized by Google

lösbarkeit besitzen, so sonderte sich durch Krystallisation bloss ein wenig schwefelsaures Natron ab und der ganze Ueberrest blieb flüssig, ohne dass man eine Krystallisation bewirken konnte. Als eine Mischung von salzsaurem Natron und schwefelsaurer Thonerde einer ähnlichen Probe unterworfen wurde, zeigte sich sehr deutlich, dass die beiden Salze auflöslicher geworden waren; aber sie sonderten sich doch zuletzt vollständig von einander ab durch abwechselndes Abdampfen und Abkühlen.

Man sieht also, dass Stoffe, die eine beträchtliche Krystallisationskraft besitzen, zwar auflöslicher werden, aber sich dennoch nach Verhältniss ihrer Unauflöslichkeit von einander scheiden, und nur einen kleinen nichtkrystallisirbaren Rückstand lassen.

Befinden sich aber in einer Mischung Salze, welche wenig Neigung zum Krystallisiren haben, so wiegt ihre gegenseitige Einwirkung die Krystallisationskraft auf und es bleibt eine Menge Flüssigkeit übrig, aus welcher sich nichts krystallisirt. Dies ereignet sich besonders dann, wenn sich in dem Rückstand, ein an sich nicht krystallisirbares [80] Salz befindet, wie in dem Versuch *C*, wo sich vermöge der gemischten Menge ein Ueberschuss von salpetersaurer Kalkerde findet, welche durch ihre Einwirkung auf das salpetersaure Kali eine beträchtliche Menge in eine nicht krystallisirbare Flüssigkeit verwandelte.

Wie konnten sich also die gelehrten Chemiker *Lavoisier*, *Fourcroy*, *Vauquelin*, *Guyton*, als Commissäre von der Academie der Wissenschaften, unter deren Anzahl ich selbst war, durch die Versuche, welche über die Salpeterproben angestellt wurden, verleiten lassen zu glauben, dass die salpetersaure Kalkerde auf das salpetersaure Kali gar keine Wirkung äussere und die Auflöslichkeit desselben nicht vermehre? (Annales de Chimie, t. 11, 13, 15, 23). Wohl bloss dadurch, dass bei den angestellten Versuchen eine getrocknete salpetersaure Kalkerde mit einer Auflösung von salpetersaurem Kali in Digestion gesetzt wurde. Die salpetersaure Kalkerde musste wegen ihrer starken Anziehung zum Wasser einen Theil desselben an sich ziehen; daher würde sich eine beträchtliche Menge von salpetersaurem Kali niedergeschlagen haben, wenn diese Wirkung nicht durch die vermehrte Auflöslichkeit ungefähr wäre aufgewogen worden. Hätte man aber die Auflösung abgedampft, so würde man daraus durch die Krystallisation eine weit geringere Menge von salpetersaurem

Digitized by Google

Kali erhalten haben als wirklich darin enthalten war, und man würde einen ähnlichen unkrystallisirbaren Rückstand als in dem Versuch *C* erhalten haben. Es konnte also die Probe, welche in Rücksicht der vorgelegten Frage genugthuend war, in Ansehung der chemischen Erscheinung zu einem Irrthum verleiten.

Man sieht also, dass, wenn in den Salpetersiedereien die Mutterlauge durch Kali zersetzt wird, man hierdurch nicht nur denjenigen Antheil von salpetersaurem Kali erhält, der sich bei dieser Zersetzung bildet, sondern auch den, welcher durch die erdigen Mittelsalze unkrystallisirbar geworden war.

5. Ich habe krystallisirtes schwefelsaures Natron und salpetersaure Kalkerde vermischt. Hier sind das schwefelsaure und salpetersaure Natron, welche durch diese Behandlung entstehen können, in der Auflöslichkeit nicht sehr verschieden und haben eine viel geringere Krystallisationskraft als schwefelsaures und salpetersaures Kali.

[81] *Versuch E.* Gleiche Theile von krystallisirtem schwefelsaurem Natron und ausgetrockneter salpetersaurer Kalkerde gaben vermittelst der Abdampfung nur eine geringe Menge von salpetersaurem Natron. Der unkrystallisirbare in Menge vorhandene Rückstand gab mit salzsäurem Baryt keinen Niederschlag, wohl aber mit Kleesäure.

Versuch F. Zwei Theile von schwefelsaurem Natron und ein Theil salpetersaure Kalkerde gaben nach geschehener Abdampfung eine viel grössere Menge von salpetersaurem Natron, als in dem vorigen Versuch. Der unkrystallisirbare Rückstand gab mit Kleesäure keinen Niederschlag, wohl aber mit salzsaurem Baryt. Um die beiden letzten Versuche mit den Versuchen *A*, *B*, *C* zu vergleichen, muss man bemerken, dass das krystallisirte schwefelsaure Natron mehr als die Hälfte seines Gewichts Krystallisationswasser enthält.

Selbst in dem Versuch *F* bildete sich nicht schwefelsaures Natron, wie in den Versuchen *A* und *B* schwefelsaures Kali, weil das schwefelsaure Kali eine viel grössere Krystallisationskraft besitzt als das schwefelsaure Natron.

Der Rückstand des Versuchs *E* enthielt keine Schwefelsäure, die durch salzsauren Baryt hätte bemerklich gemacht werden können; sondern es hatte sich salpetersaures Natron und salpetersaure Kalkerde gebildet, welche wahrscheinlich durch ihre gegenseitige Einwirkung, ihre auflösende Kraft so

Digitized by Google

schwächten, dass sie die Abscheidung der schwefelsauren Kalkerde nicht verhindern konnten (§ 3).

In dem Versuch *F* gab der Rückstand keinen Niederschlag mit Kleesäure, wohl aber mit schwefelsaurem Baryt; er bestand also aus schwefelsaurem Natron und einer viel grösseren Menge von salpetersaurem Natron, welche gegenseitig ihre Krystallisation, wie in dem Versuch *D*, verhinderten.

6. *Versuch G.* Gleiche Theile von salpetersaurem Kali und schwefelsaurem Natron gaben durch aufeinander folgende Krystallisationen 1. schwefelsaures Kali und [**82**] einige kleine Krystalle von salpetersaurem Kali, 2. ein wenig schwefelsaures Kali und eine grössere Menge salpetersaures Kali, 3. kleine Krystalle von salpetersaurem Kali und eine Menge von salpetersaurem Natron. Es blieb ein unkrystallisirbarer Rückstand, trotz aller Sorgfalt die man anwendete, die Krystallisation so weit als möglich zu treiben. Dieser Rückstand enthielt sowohl schwefelsaures als salpetersaures Salz: denn er gab mit salpetersaurem Baryt einen reichlichen Niederschlag, und nachdem er getrocknet war, verpuffte er auf der glühenden Kohle, er kam also dem Rückstand des Versuches *F* nahe.

Versuch H. Ein Theil salpetersaures Kali und zwei Theile schwefelsaures Natron gaben 1. schwefelsaures Kali, 2. schwefelsaures Kali nebst einigen Nadeln von salpetersaurem Kali, 3. schwefelsaures Kali, welches sich in kleinen Prismen an einer von salpetersaurem Natron gebildeten Haut angehängt hatte, ferner deutliche Krystalle von salpetersaurem Kali und salpetersaurem Natron. Der Rückstand enthielt sowohl schwefelsaures als salpetersaures Salz.

In diesen beiden Versuchen krystallisirt das schwefelsaure Kali als das am wenigsten auflösliche Salz von allen, die sich bilden können, zuerst. Wenn hierdurch die Verhältnisse verändert sind, so gewinnt die Wirkung der Salpetersäure auf das Kali das Uebergewicht und es bildet sich salpetersaures Kali, obgleich in der Flüssigkeit noch Schwefelsäure enthalten ist.

In dem zweiten Versuch (*H*) verursacht die grössere Menge der Schwefelsäure die Entstehung einer grösseren Menge von schwefelsaurem Kali. Doch bildet sich nach der ersten Krystallisation auch salpetersaures Kali, obgleich so viel Schwefelsäure vorhanden ist, als zu einem vollständigen Tausch der Grundlagen nöthig sein würde, wenn dieser Tausch wirklich

Digitized by Google

auf die Art erfolgte, wie man bisher geglaubt hat. Der Rückstand besteht, selbst im Versuch *G*, aus schwefelsaurem Natron und salpetersaurem Natron, und wahrscheinlich noch aus einem kleinen Salzantheil, dessen Grundlage Kali ist.

7. *Versuch I.* Es wurden gleiche [**83**] Gewichte von salpetersaurem Kali und salzsaurer Kalkerde gemischt. Durch Abdampfung erhielt man: 1. salpetersaures Kali, 2. salzsaures Kali, bei welchem sich ein wenig salpetersaures Kali befand. Der Rückstand gab mit Schwefelsäure einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurer Kalkerde und es entwickelten sich zugleich Dämpfe von Salzsäure und Salpetersäure.

Versuch K. Der Versuch wurde mit zwei Theilen salzsaurer Kalkerde und einem Theil salpetersaurem Kali angestellt. Es zeigte sich eine reichliche Krystallisation von salzsaurem Kali ohne einige Spur von salpetersaurem Kali. Der Rückstand auf ähnliche Art als im vorigen Versuch behandelt, gab ähnliche Resultate.

Versuch L. Es wurde eine Mischung von entgegengesetzter Art, als die der vorigen Versuche gemacht; sie bestand aus gleichen Theilen salzsaurem Kali und salpetersaurer Kalkerde. Man erhielt: 1. salpetersaures Kali vermischt mit etwas salzsaurem Kali, 2. salzsaures Kali, das mit etwas salpetersaurem Kali vermischt war. Man löste den unkrystallisirbaren Rückstand in Weingeist auf; es sonderte sich salpetersaures Kali ab, das auf der glühenden Kohle verpuffte, welches aber zugleich etwas salzsaures Kali enthielt, wie dies die Probe mit Silberauflösung zeigte. Durch Behandlung mit Schwefelsäure zeigte sich, dass der im Weingeist aufgelöste Theil Salzsäure, Salpetersäure und Kalkerde enthielt.

In diesen Versuchen, wo Stoffe angewendet wurden, deren Verbindungen weder starke, noch von einander sehr verschiedene Krystallisationskräfte haben, sieht man augenscheinlich, dass die Bildung der Salze, welche man nach der Reihe durch die Krystallisation erhält, von dem Verhältniss der auf einander wirkenden Stoffe abhängig ist. In dem Versuch *I*, welcher sowohl salpetersaures, als salzsaures Kali liefern konnte, gab die erste Krystallisation salpetersaures Kali, weil die Auflöslichkeit jener beiden Salze zwar wenig [**84**] verschieden, aber doch im salzsauren Kali etwas grösser ist. Im Versuch *K* hingegen erhielt man bloss salzsaures Kali, weil die Salpetersäure in viel stärkerem Verhältniss vorhanden war;

Digitized by Google

den Rückstand aber bildeten ein Theil des Kali und der Salzsäure, die Salpetersäure, und die Kalkerde. Die Verhältnisse in dem Versuch *L* und *I* waren wenig verschieden und so waren auch die Resultate fast die nämlichen.

Man erhält demnach entgegengesetzte Verbindungen nach Verhältniss der angewendeten Mischung oder nach den Epochen der Krystallisation: d. h. nach Verhältniss der Stoffe, die sich noch in Wirksamkeit befinden, vorausgesetzt, dass in keiner der Verbindungen, die sich bilden können, eine Cohäsionskraft von hinlänglicher Stärke vorhanden sei. In der gewöhnlichen von den Chemikern angenommenen Vorstellungsart hingegen urtheilt man aus der ersten Krystallisation, über den vollständigen Wechsel der Grundlagen, der erfolgen soll.

Wenn man z. B. von salzsaurem Kali und salpetersaurer Kalkerde vermöge des Verhältnisses, worin man beide mischt, zuerst salpetersaures Kali erhält, so schliesst man, dass die Salzsäure und Salpetersäure ihre Grundlagen vertauscht haben. Hätte man die Mischung in einem anderen Verhältniss gemacht, so dass sich, wie im Versuch *K*, zuerst salzsaures Kali krystallisirt hätte, so würde man einen entgegengesetzten Schluss daraus gezogen haben. Man ist aber noch weiter gegangen; denn wenn man einen Tausch der Grundlagen z. B. zwischen Salzsäure und Salpetersäure geschlossen hatte, so folgerte man daraus, dass die entgegengesetzten Salze derer, die diesen Tausch bewirkt haben, nicht im Stande wären, gleichfalls einen Tausch der Grundlagen hervorzubringen.

8. Ich habe ferner untersucht, was für Veränderungen in den Resultaten ein Stoff, welcher geneigt ist, dreifache Salze zu bilden, z. B. Bittererde, hervorbringen könne.

Versuch M. Gleiche Theile von schwefelsaurem Kali und salzsaurer Bittererde gaben 1. schwefelsaures Kali; 2. schwefelsaures Kali, ein wenig salzsaures [85] Kali und ein Tripelsalz, aus Schwefelsäure, Kali und Bittererde, welches in schönen Rhomben krystallisirte, die an der Luft ihre Durchsichtigkeit nicht verlieren, und welches ungefähr eben den Grad von Auflöslichkeit hat, als schwefelsaures Kali; 3. salzsaures Kali nebst schwefelsaurer Bittererde. Der Rückstand enthielt Schwefelsäure, Salzsäure, Kali und Bittererde.

Versuch N. Zwei Theile von salzsaurer Bittererde und ein Theil schwefelsaures Kali gaben 1. schwefelsaures Kali; 2. salzsaures Kali nebst dem Tripelsalz des vorigen Ver-

Digitized by Google

suchs; 3. salzsaures Kali nebst schwefelsaurer Bittererde. Der Rückstand war dem des vorigen Versuches ähnlich.

In dem Versuch *M* gaben zwei Krystallisationen schwefelsaures Kali. Im Versuch *N* hingegen, wo mehr Salzsäure vorhanden war, erhielt man es bloss bei der ersten Krystallisation. Das Tripelsalz, welches an Auflöslichkeit dem schwefelsauren Kali nahe kommt, krystallisirte nach der zweiten Abdampfung. Nachdem das Verhältniss der Schwefelsäure durch diese Krystallisationen hinlänglich vermindert war, so sonderte sich, wie es die Ordnung der Auflöslichkeit ungefähr mit sich brachte, das salzsaure Kali ab; und zuletzt konnte die noch überflüssig vorhandene Bittererde mit einem Theil der Schwefelsäure krystallisiren.

Man sieht also, dass man in diesen beiden Versuchen ein verschiedenes Urtheil fällen könnte, je nachdem man seine Aufmerksamkeit auf eine andere Epoche der Krystallisation richtet. Man sieht, wie weit sich die angenommene Meinung, dass bei Vermischung von salzsaurer Bittererde und schwefelsaurem Kali ein vollständiger Tausch der Grundlagen erfolge, von der Wirklichkeit entfernt.

In dem Versuch *M*, wo sich die Schwefelsäure im grösseren Verhältniss befand, erhielt man schwefelsaures Kali in den beiden ersten Krystallisationen; in dem [86] Versuch *N* hingegen, wo die Salzsäure vermöge ihrer Menge stärker wirkte, gab bloss die erste Krystallisation schwefelsaures Kali. Die Bittererde blieb grösstentheils in dem unkrystallisirbaren Rückstande, weil sie mit der Salzsäure gar keine und mit der Schwefelsäure nur eine schwache Krystallisationskraft besitzt, und dieser unkrystallisirbare Antheil des Rückstandes widersetzte sich zugleich der Krystallisation der übrigen darin noch enthaltenen krystallisirbaren Salze.

Der Unterschied, welchen man zwischen dem Erfolg dieser beiden und der Versuche *A*, *B*, *C* wahrnimmt, wo ein zerfliessbares Kalksalz mit schwefelsaurem Kali vermischt wurde, stimmt genau mit dem Unterschied der Auflöslichkeit überein, der sich zwischen schwefelsaurer Kalkerde und schwefelsaurer Bittererde findet.

9. Nachdem ich in den bisherigen Versuchen die Salze so betrachtet habe, als ob sie schon abgesondert in der Flüssigkeit vorhanden gewesen wären, so will ich jetzt einige Wirkungen in Betrachtung ziehen, welche man der gegenseitigen Einwirkung zuschreiben muss, welche in der That alle Salze

Digitized by Google

gegen einander äussern, wenn sie sich in einem Zustand der Vermischung befinden.

Versuch O. Eine Auflösung von essigsaurem Blei wurde allmählich in eine Auflösung von salzsaurem Natron getröpfelt, so lange bis kein Niederschlag weiter entstand. Die Flüssigkeit, welche über dem Niederschlag stand, röthete das Lackmuspapier weit stärker, als die Auflösung des essigsauren Bleies. Diese Flüssigkeit machte weder mit essigsaurem Blei, noch mit salzsaurem Natron einen Niederschlag, aber sie nahm durch Reagentien, welche geschwefelten Wasserstoff enthalten, eine dunkle Farbe an und gab sowohl mit Salzsäure, als mit Schwefelsäure einen reichlichen Niederschlag. Während ihrer Abdampfung bildete sich ein sehr wenig auflöslicher Bodensatz von salzsaurem Blei, zugleich bildete sich eine Rinde, welche kein krystallinisches Ansehen hatte und von der wir sogleich mehr sagen werden; endlich erhielt man schöne Krystalle, welche aus einer Verbindung von Essigsäure mit Natron und Bleioxyd bestanden. Nachdem die Salzrinde aufgelöst worden, bildete [87] sich ein Bodensatz von salzsaurem Blei mit Ueberschuss des Oxyds, dem ähnlich, welches *Vauquelin* (Annales de Chimie t. 31) beschrieben hat. Man musste die Auflösung und Krystallisation öfters wiederholen, ehe dieser Bodensatz aufhörte sich zu bilden: dann zeigte sich, dass die Salzrinde in zwei Stoffe geschieden war, in salzsaures Natron und salzsaures Blei.

Wenn nebst der Essigsäure auch Salzsäure in der Flüssigkeit zurückblieb, so musste, da beide Säuren flüchtig sind, der bemerkte Ueberschuss, der nur lose gebunden war und durch die blosse Wärme ausgetrieben werden konnte, aus beiden Säuren zusammengesetzt sein. Und in der That, als eine der vorigen gleiche Mischung nach Absonderung des gleich anfänglich entstehenden Bodensatzes einer Destillation unterworfen wurde, enthielt die in die Vorlage übergegangene Flüssigkeit Essigsäure und Salzsäure. Dieser Umstand verdient eine besondere Aufmerksamkeit und dient zur Erklärung mehrerer Erscheinungen.

10. Der Bürger *Prieur* hat die Beobachtung gemacht, dass, wenn man sich zur Reinigung einer mit Salzsäure vermischten Salpetersäure statt der Silberauflösung des Bleies bedient, ein Theil der Salzsäure bei der Destillation mit übergeht. Der Grund liegt in der Auflöslichkeit des salzsauren Bleies, die durch Einwirkung der Salpetersäure sehr vermehrt wird. Die

Digitized by Google

Flüssigkeit ist in diesem Fall aus Bleioxyd, Salzsäure und Salpetersäure zusammengesetzt. Das Bleioxyd theilt sich zwischen den beiden Säuren und beide werden durch Einwirkung der Wärme in den elastischen Zustand versetzt.

Um Schwefelsäure abzuscheiden, würde das Blei ein wirksames Mittel sein, 1. weil das schwefelsaure Blei viel weniger auflöslich ist, als das salzsaure, 2. weil die Schwefelsäure viel weniger flüchtig ist, als die Salzsäure.

Da das salzsaure Silber viel unauflöslicher ist, als das salzsaure Blei, so ist das Silber weit mehr als das Blei geeignet, die Salzsäure, welche der Salpetersäure beigemischt ist, abzuscheiden. Demohngeachtet haben *Welter* und [88] *Bonjour* die Beobachtung gemacht, dass bei der Destillation immer noch etwas Salzsäure übergeht, wenn man die Arbeit ohne Beobachtung der Vorsichtsregeln unternimmt, welche diese geschickten Chemiker vorgeschrieben haben. Man muss, um eine reine Salpetersäure zu erhalten, die Arbeit mit einer nicht sehr concentrirten Säure vornehmen, damit sie kein salzsaures Silber aufgelöst enthalte. Man muss das salzsaure Silber, welches sich niederschlägt, absondern, ehe man die Flüssigkeit der Wirkung des Feuers aussetzt. Oder, was noch besser ist, man muss aus einer Auflösung von salpetersaurem Kali die darin enthaltene Salzsäure durch Silberauflösung fällen; wenn man dann dieses gereinigte salpetersaure Kali zersetzt, so erhält man eine Salpetersäure, welche von aller Salzsäure frei ist.

Ist noch salzsaures Silber im aufgelösten Zustand vorhanden, so kann man dennoch durch Destillation eine sehr reine Salpetersäure erhalten, wenn man den zuerst übergehenden Antheil absondert, bis man sich durch Proben überzeugt, dass keine Salzsäure mehr vorhanden ist. Denn nach der Beobachtung der genannten Chemiker geht die Salzsäure sogleich in den Zustand der oxygenirten Salzsäure über und entweicht in diesem Zustand gleich beim Anfang der Destillation.

Versuch P. Schwefelsaures Kali wurde mit essigsaurem Blei auf eben die Art behandelt als vorher (Versuch *O*) salzsaures Natron. Es schlug sich schwefelsaures Blei nieder und die Flüssigkeit enthielt bloss eine geringe Menge von Bleioxyd. Bei fortgesetzter Abdampfung erhielt man einige Krystalle von schwefelsaurem Kali, obgleich vor der Abdampfung das essigsaure Blei keinen Niederschlag mehr machte. Zuletzt erhielt man essigsaures Kali mit einem kleinen Ge-

Digitized by Google

halt von Bleioxyd. Die Zersetzung des schwefelsauren Kali war weit vollständiger, als die des salzsauren Natron.

Man sieht also in den dargelegten Versuchen, dass die Zersetzungen oder Vertauschungen der Grundlagen ganz gleichförmig der Ordnung folgen, in welcher die Verbindungen, welche sich bilden können, auflöslich sind, und dass die einzige Abweichung, [89] welche man in dem grössten Theil der obigen Versuche wahrnimmt, davon herrührt, dass das Bleioxyd geneigt ist, dreifache Verbindungen zu bilden, welche sich bisweilen noch in zwei Verbindungen von verschiedener Auflöslichkeit scheiden, wie dies bei dem salzsauren Blei-Natron im Versuch *O* der Fall ist.

11. Der folgende Versuch bestätigt, dass die Cohäsionskraft nach der verschiedenen Natur der Auflösungsmittel verschiedene Wirkungen hervorbringt.

Versuch Q. Ich vermischte Auflösungen von Bleioxyd-Natron und schwefelsaurem Natron. Es entstand bloss ein geringer Niederschlag, obgleich ein Zusatz von Schwefelsäure und Salzsäure einen reichlichen Niederschlag hervorbrachte. Als der Versuch mit salzsaurem Natron gemacht wurde, war der Niederschlag viel reichlicher, als mit schwefelsaurem Natron.

Auf den ersten Blick könnte man glauben, dass dieser Erfolg mit der begründeten Theorie im Widerspruch stehe. Denn das schwefelsaure Blei ist viel weniger auflöslich, als das salzsaure Blei, so dass man einen reichlicheren Niederschlag in dem Versuch mit dem schwefelsauren Natron, als in dem mit dem salzsauren erwarten sollte. Der Grund des Erfolges liegt aber darin, dass das schwefelsaure Blei im Natron, wie ich mich überzeugt habe, weit auflöslicher ist, als salzsaures Blei mit Ueberschuss des Oxyds, von welcher Art die Niederschläge in den obigen Versuchen sind. Der Niederschlag ist daher keine unmittelbare Wirkung der Cohäsionskraft, sondern des Verhältnisses zwischen der Cohäsionskraft und der auflösenden Kraft der Flüssigkeit.

12. Die Beobachtungen, welche ich in diesem Aufsatz vorgelegt habe, lassen sich auf folgende Resultate zurückbringen. Wenn bei dem Fall zusammengesetzter oder doppelter Verwandtschaften eine beträchtliche Cohäsionskraft wirksam und bei den verschiedenen Verbindungen, welche sich bilden können, an innerer Stärke beträchtlich verschieden ist, so wird durch diese Kraft der Tausch der Grundlagen bestimmt, indem sich die unauflöslichste Verbindung bildet

Digitized by Google

[90] und absondert, unabhängig von den Verhältnissen der Menge, die bloss auf die in der Auflösung rückständigen Stoffe einen Einfluss haben. Man kann daher durch die blosse Beachtung der Auflöslichkeit den Erfolg, welchen die Vermischung verschiedener salziger Stoffe haben muss, voraussehen.

In diesem Fall veranlasst zwar die gangbare Theorie von den ruhenden und zerlegenden Verwandtschaften, in Ansehung des Haupterfolges, d. h. in der Bildung des unauflöslichen Salzes keine Täuschung: da sie aber nicht aus Thatsachen einer höheren Ordnung abgeleitet ist, so erfordert sie eben so viel Versuche, als sich einzelne Fälle angeben lassen. Sie beruht auf keiner Grundlage, vermöge deren man das Spiel der in Wirksamkeit gesetzten Stoffe voraussehen könnte. Noch mehr, sie entbehrt des Vortheils, über die Ueberreste, welche nach vorgenommener Abdampfung oder durch Einwirkung eines neuen Stoffes in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben, Aufschluss zu geben.

Wenn in dem obigen Fall gewisse Verhältnisse in den Resultaten eine Ungewissheit in Ansehung der Theorie übrig lassen können, so ist dies nicht mehr der Fall, wenn die Verbindungen, welche sich bilden können, in Ansehung der Auflöslichkeit nicht sehr verschieden sind; dann sind es die verhältnissmässigen Quantitäten der Stoffe, welche die Bildung der verschiedenen Salze bestimmen, sowohl für die erste Krystallisation, als für die folgenden Krystallisationen, durch welche die verhältnissmässigen Quantitäten der Stoffe abgeändert werden; so dass die verschiedene Neigung zu krystallisiren, welche vorhanden sein kann, ihren Einfluss auf die successive Bildung der Salze behauptet. Hier ist ein Punkt, wo die Theorie von den ruhenden und zerlegenden Verwandtschaften viele Irrthümer veranlassen kann, indem sie den Chemiker verleitet, aus dem Anfang einer Erscheinung auf eine ununterbrochene Folge derselben zu schließen, während sich wirklich eine Folge von entgegengesetzten Verbindungen bildet, welche von den im Augenblick der Trennung wirksamen Kräften abhängt.

Verbindet man daher die Betrachtung der verschiedenen Auflösbarkeit und der Quantitäten, die man anwendet, oder welche in den verschiedenen Zeitpunkten einer Operation abwechseln, so ist dies allein hinreichend, die abwechselnde Entstehung solcher Salze [91] zu erklären, bei welchen kein starker Unterschied in der Auflösbarkeit stattfindet. Doch kann die

Digitized by Google

gegenseitige Einwirkung der Stoffe einige Abweichungen in dem durch diese Betrachtungen bestimmten Erfolg hervorbringen.

Alle Stoffe, die sich in Auflösung befinden, üben gegenseitig eine Kraft auf einander aus, durch welche die Auflöslichkeit derselben vermehrt wird; daher ist es schwer, durch die erste Krystallisation jedes Salz im Zustand der Reinigkeit zu erhalten, besonders wenn es an Krystallisationskraft nicht sehr von den übrigen abweicht; eben daher rühren die unkrystallisirbaren Ueberreste, welche man nach den Krystallisationen erhält, wenn sich Salze in einer Flüssigkeit finden, welche nur wenig Cohäsionskraft besitzen; aber auch in diesem Fall ist Beachtung der Quantitäten und der Auflösbarkeit hinreichend, das Dasein und die Zusammensetzung eines unkrystallisirbaren Ueberrestes voraus zu sehen.

Wenn sich Stoffe in Auflösung befinden, so kann ihre gegenseitige Einwirkung verursachen, dass eine Säure leicht aus einer Verbindung geschieden werden kann, ob sie gleich nach der gewöhnlichen Vorstellungsart die als schwächer angenommene Säure hätte verdrängen sollen.

Man muss die Unauflösbarkeit nicht als eine absolute Eigenschaft ansehen, sondern als etwas, was einem Stoff in Beziehung auf eine auflösende Flüssigkeit zukommt. So kann eine im Wasser unauflösliche Verbindung diese Eigenschaft verlieren, wenn das Wasser ein Laugensalz aufgelöst enthält.

In allen Versuchen, die ich beschrieben habe, und in vielen anderen, deren Erwähnung ich für überflüssig halte, habe ich keine Veränderung in der Sättigung wahrgenommen, weder nach der Mischung von Neutralsalzen, noch nach der Absonderung entstandener Niederschläge oder Krystallisationen, es müsste denn in den Versuchen P und Q sein, welche mit einem metallischen Stoff angestellt wurden. Diese Fortdauer der Neutralisation nach geschehenem Wechsel der Grundlagen scheint zu beweisen, dass die Säuren in den Neutralsalzen, welche sie mit verschiedenen alkalischen und erdigen Grundlagen bilden, ein beständiges quantitatives Verhältniss haben; woraus folgt, dass, wenn sich z. B. die Schwefelsäure in [92] grösserem Verhältniss im schwefelsauren Kali als in der schwefelsauren Kalkerde findet, nach einem vorgegangenen Wechsel der Grundlagen auch die Salzsäure eben das quantitative Verhältniss im salzsauren Kali und in der salzsauren Kalkerde haben müsse[31]). Dies steht aber nicht in Ueber-

Digitized by Google

einstimmung mit den Verhältnissen, welche die Chemiker hin und wieder für die Bestandtheile der nicht metallischen Salze angeben. *Guyton* hat über diesen Gegenstand schon mehrere eben so gegründete als wichtige Bemerkungen gemacht, auch führt er *Richter*'s Beobachtungen an (Annales de Chimie t. 25 p. 292), dessen Werk mir aber nicht näher bekannt ist.

Von den metallischen Auflösungen und Niederschlägen.

1. In den beiden vorhergehenden Abhandlungen habe ich hauptsächlich solche Stoffe in Betrachtung gezogen, welche entweder einfach oder von einer unveränderlichen Zusammensetzung sind. Aber man weiss, dass die Metalloxyde, nach den verschiedenen Graden der Oxydation, auch verschiedene Eigenschaften besitzen, welches nothwendig auf ihre chemische Wirksamkeit Einfluss haben muss.

Der Zweck der gegenwärtigen Abhandlung ist, diesen Einfluss näher zu untersuchen und überhaupt diese Wirksamkeit mit der Wirksamkeit anderer Stoffe in Vergleichung zu stellen, sofern diese Wirksamkeit von den Eigenschaften, mit welchen ich mich oben (Abschnitt 13) beschäftigt habe, unabhängig ist.

Die Auflösungen und Fällungen des Quecksilbers schienen mir eine vorzügliche Aufmerksamkeit zu verdienen, weil die Chemiker dieselben mit besonderer Sorgfalt beobachtet haben und weil es leicht ist, die Beschaffenheit derselben zu bestimmen.

2. *Fourcroy* hat in den Memoiren der Acad. der Wissensch. von 1790 die Beschreibung von einem schwefelsauren Quecksilber geliefert, wovon er beweist, dass es dem milden (salzsauren) Quecksilber analog, d. h. mit [93] dem wenig oxygenirten Quecksilber gebildet sei. Er zeigt, dass das schwefelsaure Quecksilber, besonders wenn man einen Grad von Wärme anwendet, bei welchem keine vollständige Austrocknung der Schwefelsäure und des Quecksilbers stattfindet, sich durch die Wirkung des Wassers in zwei schwefelsaure Salze theilt, wovon man das eine ein oxygenirtes, das andere ein mildes schwefelsaures Salz nennen kann. Ein einfaches Mittel, die letzte Verbindung zu erhalten, besteht darin, dass man die Schwefelsäure, womit man das Quecksilber behandelt,

Digitized by Google

durch ungefähr gleiche Theile Wasser schwächt und die Mischung kochen lässt. Es entwickelt sich dann wenig schweflige Säure und statt des oxygenirten schwefelsauren Quecksilbers erhält man das erwähnte Salz, mit dessen Eigenschaften uns *Fourcroy* bekannt gemacht hat.

Bei der Bestimmung des Verhältnisses von den Bestandtheilen dieses milden schwefelsauren Quecksilbers setzt *Fourcroy* das Verhältniss des darin befindlichen Sauerstoffes auf 0,05. Aber er setzt voraus, dass bei der Zersetzung dieses Salzes durch Kali der Niederschlag aus reinem Quecksilberoxyd bestehe. Allein die metallischen Niederschläge behalten immer einen Theil der Säure an sich, den er aus der Acht gelassen hat. Ich glaube daher aus seinem Versuch folgern zu müssen, dass das Verhältniss des Sauerstoffes etwas grösser sei. Ich erinnere überhaupt bei dieser Gelegenheit, dass man bei sehr vielen von den Chemikern in neueren Zeiten gemachten Bestimmungen diese Betrachtung ausser Acht gelassen hat, wodurch die Bestimmungen bis auf einen gewissen Punkt unsicher werden.

Das milde schwefelsaure Quecksilber bildet eine beständige Zusammensetzung, welche nicht durch Wasser zersetzt werden kann, wie das oxygenirte schwefelsaure Quecksilber, über welches ich noch einige Bemerkungen zu machen habe.

Wenn man sich des von *Fourcroy* angegebenen Verfahrens bedient, d. h. wenn man concentrirte Schwefelsäure mit Quecksilber sieden lässt, die Arbeit aber nicht bis zur Trockne fortsetzt, so erhält man eine weisse Masse, welche aus mildem und oxygenirtem schwefelsauren Quecksilber zusammengesetzt ist. Dann kann man durch wiederholtes Aussüssen mit einer kleinen Menge Wasser, nach seiner Vorschrift, die überschüssige Säure, wodurch das oxygenirte und ein Theil des milden Salzes aufgelöst erhalten wird, hinwegschaffen.

[94] Treibt man die Arbeit weiter oder setzt man das milde Salz einem hinreichenden Wärmegrad aus, so entweicht eine viel grössere Menge von schwefliger Säure. Das Quecksilber wird hierbei zu stark oxydirt, um das milde Salz bilden zu können, und die ganze Verbindung geht in den Zustand des oxygenirten Salzes über, aber mit veränderlichem Verhältniss der Schwefelsäure. Wir wollen den Zustand dieses Salzes untersuchen, in welchem es sich befindet, wenn man die Arbeit bis zur Trockne getrieben hat und wo man folglich annehmen kann, dass keine überschüssige Säure vorhanden sei.

Digitized by Google

In diesem Zustand bewirkt das Wasser eine Scheidung in diesem Salze. Die vorher weisse Masse wird gelb, die Flüssigkeit wird sehr sauer und enthält einen Theil des Salzes aufgelöst. Es bilden sich die Salze, welche man seit *Rouelle* Salze mit zu viel und mit zu wenig Säure nennt. Aber das Verhältniss beider Salze ist veränderlich, 1. nach der Menge der Säure, welche das unzersetzte Salz behalten hatte, 2. nach der Menge des angewendeten Wassers, 3. nach Verhältniss der Temperatur, denn die Wärme vereinigt hier ihre Wirkung mit der Wirkung des Auflösungmittels.

Wenn man statt des blossen Wassers eine alkalische Auflösung anwendet, welche weit stärker als das reine Wasser auf die Säure wirkt, so bilden sich zwei verschiedene Verbindungen, eine, die beinahe gänzlich aus blossem Oxyd besteht, und die andere, welche den grösseren Theil der Säure enthält. Der Niederschlag, welcher sich hier bildet, unterscheidet sich von dem durch blosses Wasser hervorgebrachten durch die viel kleinere Menge von Säure, die er enthält und welche von dem Grad der Concentration abhängt, in welchem sich die auf ihn wirkende alkalische Flüssigkeit befindet.

Hat das oxygenirte schwefelsaure Quecksilber einen beträchtlichen Ueberschuss von Säure behalten, so kann die Wirksamkeit der Säure durch das Wasser so geschwächt werden, dass gar keine Scheidung erfolgt.

3. Ich habe bis jetzt angenommen, dass es nur zwei Arten von schwefelsaurem Quecksilber gebe, eine, welche die möglichst kleinste, und die andere, welche die möglichst grösste [95] Menge von Sauerstoff enthalte. Aber es ist augenscheinlich, dass dies nur die beiden äussersten festen Grenzen sind, zwischen denen sehr viele Grade der Oxydation möglich sind. Die Eigenschaften des Salzes für alle diese Zwischengrade sind auf eine solche Art verschieden, dass man nicht im Stande ist, seine besonderen Eigenheiten anzugeben, wofern nicht wenigstens sowohl der Grad der Oxydation, als das Verhältniss der Säure genau bestimmt ist[32]).

Was ich hier über dergleichen Zwischengrade der Oxydation bemerkt habe, findet auch bei anderen metallischen Salzen seine Anwendung, z. B. bei dem schwefelsauren Eisen, wo man auch bloss zwei äusserste bestimmte Grenzen, den der schwächsten und den der stärksten Oxydation, angeben kann.

4. Schon *Bergman* hat die Bemerkung gemacht, dass die

Digitized by Google

Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure, wenn sie in der Kälte bereitet worden, andere Eigenschaften zeigt, als die warm bereitete Auflösung, und in seiner vortrefflichen Abhandlung über die Analyse der Gewässer bemerkt er, dass die erste nicht so leicht mit Auflösungen, welche Schwefelsäure enthalten, einen Niederschlag macht, und dass der entstehende Niederschlag weiss, derjenige hingegen, der sich in der warm bereiteten Auflösung bildet, gelb ist. Der Grund ist klar: der erste Niederschlag ist mildes, schwefelsaures Quecksilber, welches weiss und im Wasser auflöslicher ist; der letztere hingegen ist oxygenirtes, schwefelsaures Quecksilber.

Wenn man salpetersaures Quecksilber durch Hülfe der Wärme bereitet, so entbindet sich anfänglich Salpetergas, aber es tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Entbindung nachlässt, und wo man wahrnimmt, dass sich das Quecksilber fast ohne alle Erzeugung von Salpetergas auflöst. Ich verdanke diese Beobachtung dem Bürger *Gay*[33]), einem jungen Chemiker aus der polytechnischen Schule, der mit vielem Eifer grossen Scharfsinn verbindet. Man sieht also, dass sich durch Hülfe der Wärme ein oxygenirtes salpetersaures Quecksilber bildet, welches sich, wenn die Arbeit nicht unterbrochen wird, sogleich mit neuem Quecksilber verbindet, sowie bei einer anderen Arbeit, das oxygenirte salzsaure Quecksilber sich mit [96] einer neuen Quantität des Metalles verbindet*). Aber in dem flüssigen salpetersauren Quecksilber lässt sich kein bestimmtes Verhältniss der mehreren oder minderen Oxydation angeben. Es scheint, dass alle Zwischenverhältnisse vorhanden sein können, ebenso, wie bei dem schwefelsauren Quecksilber.

Wenn man die salpetersaure Auflösung durch salzsaures Natron fällt, so erhält man salzsaure Quecksilbersalze, welche nach der Oxydation des Quecksilbers verschieden ausfallen. Ist die salpetersaure Auflösung wenig oxydirt, so erhält man

---

*) Eine Beobachtung von *Fourcroy* zeigt, dass das oxygenirte schwefelsaure Quecksillber, wenn man es mit Wasser und mehr Quecksilber ins Kochen versetzt, auf das Metall selbst wirkt; es muss daher in den Zustand des milden schwefelsauren Quecksilbers übergehen. Das corrosive salzsaure Quecksilber, wenn es in Wasser aufgelöst wird, wirkt nicht mehr auf das Metall selbst; aber wenn man es trocken mit mehr Quecksilber reibt, so fängt es an, sich mit demselben zu verbinden und seinen Sauerstoff zu theilen; das ganze Gemisch wird gleichförmig vermittelst der Sublimation.

Digitized by Google

einen weissen Niederschlag, welcher einen Antheil Salpetersäure an sich hält[34]), der in Salzsäure nicht auflöslich ist, und der sich in concentrirter Salpetersäure nur mit reichlicher Entwickelung von Salpetergas auflöst. Aus der warm bereiteten Auflösung hingegen erhält man einen gelblichen Niederschlag, der in der Salzsäure unauflöslich ist, sich aber in der Salpetersäure leicht und unter der Entbindung von wenig Salpetergas auflöst. Die Flüssigkeit, welche sich über diesem Niederschlag befindet, giebt durch Abdampfung einen kleinen Theil von corrosivem salzsaurem Quecksilber.

Macht man den Versuch mit einer solchen salpetersauren Auflösung, worin das Quecksilber aufs stärkste oxydirt ist, ohne wieder mit neuem metallischen Quecksilber in Berührung gekommen zu sein, so erhält man, wenn die Auflösung mit einer hinlänglichen Menge Wasser verdünnt ist, gar keinen Niederschlag, sondern alles Quecksilber ist im Stande, das ätzende salzsaure Salz zu bilden. Doch erhält man in diesem Fall eine grössere oder geringere Menge und bisweilen gar nichts, je nachdem man mehr oder weniger salzsaures Natron angewendet hat: denn das ätzende salzsaure Quecksilber [97] hat die Eigenheit, mit salpetersaurem Natron ein vierfaches Salz zu bilden.

Dies Quadrupelsalz bildet rhomboidalische Krystalle von ansehnlicher Grösse, die auf ihrer Oberfläche gestreift sind. Es verpufft auf glühenden Kohlen. Setzt man es in einer Retorte einer hinlänglichen Wärme aus, so sondert sich alles Quecksilber unter der Gestalt des ätzenden salzsauren Quecksilbers ab; der Rückstand ist salpetersaures Natron mit einem kleinen Antheil von Salzsäure. Es wird folglich die Absonderung bestimmt durch die Flüchtigkeit des ätzenden Salzes und durch den Unterschied der Verwandtschaftskraft von Salpetersäure und Salzsäure gegen Quecksilberoxyd.

Nach der Krystallisation dieses Salzes erhält man ein anderes in kleinen Nadeln, welches ein zusammengesetztes Salz mit einem viel grösseren Gehalt von Quecksilber zu sein scheint.

Es ist nicht möglich, etwas festes über den Erfolg zu bestimmen, den jede Mischung von stark oxydirtem salpetersaurem Quecksilber und salzsaurem Natron haben muss, weil dasselbe nach dem Verhältniss der wirkenden Stoffe verschieden ausfällt.

Aetzendes salzsaures Quecksilber mit vier Theilen salz-

Digitized by Google

saurem Natron vermischt gab ein Tripelsalz, welches viel auflöslicher war, als das ätzende salzsaure Quecksilber.

Alle diese Bemerkungen zeigen, dass die salpetersaure Quecksilberauflösung dieses Metall in allen Stufen der Oxydation enthalten kann, vom niedrigsten an bis zu dem höchsten, der zu der Entstehung des ätzenden salzsauren Quecksilbers erforderlich ist; dass sie aber nach den verschiedenen Graden der Oxydation verschiedene Eigenschaften besitzt.

5. *Fourcroy* stellt als Grundsatz auf, dass alle metallischen Oxyde den Säuren eben die Farbe mittheilen, welche sie selbst haben, und er schliesst daher, dass, wenn ein Quecksilberniederschlag aus einem weissen Salze eine andere Farbe hat, eine Veränderung in der Oxydation vorgegangen sei. Diese Meinung scheint mir nicht gegründet.

Ich habe rothes Quecksilberoxyd in [98] Salzsäure aufgelöst. Die Auflösung erfolgte mit Leichtigkeit und ohne alle Entwickelung von Sauerstoffgas oder von oxygenirtem salzsaurem Gas. Es bildeten sich in der Auflösung freiwillig schöne Krystalle von ätzendem salzsauren Quecksilber. Im Vorbeigehen bemerke ich, dass mir dieses Verfahren zur Bereitung des ätzenden Quecksilbersalzes das einfachste und am wenigsten kostbare zu sein scheint.

Die Verbindung, welche ich auf diese Art hervorgebracht hatte, enthielt das rothe Quecksilberoxyd mit allem seinem Sauerstoff und dennoch hatte sie gar keine Farbe. Mit Ammonium würde sie einen weissen Niederschlag, mit Kalk und den anderen Laugensalzen einen mehr oder weniger orangefarbenen gegeben haben.

Das rothe Quecksilberoxyd löst sich sehr leicht in Salpetersäure auf, ohne dass sich Sauerstoffgas entwickelt. Diese Auflösung krystallisirt und bildet ein weisses Salz; enthält sie keinen hinlänglichen Ueberschuss von Säure, so giebt sie mit blossem Wasser einen weissen Niederschlag, mit einer grösseren Menge von frisch destillirtem Wasser einen gelben Niederschlag; mit Kalkerde und den feuerbeständigen Laugensalzen einen Niederschlag von einer gelben, mehr oder weniger dunkeln Farbe.

Ein Oxyd kann demnach weisse Salze bilden und selbst andere Farben annehmen, ohne irgend eine Veränderung in der Oxydation zu erleiden.

6. Mehrere Chemiker haben die Beobachtung gemacht, dass die Salzsäure geneigter ist als Salpetersäure und Schwefel-

Digitized by Google

säure, sich mit stark oxydirten Metallen zu verbinden. *Fourcroy* hat sich dieser Beobachtung zur Erklärung mehrerer Erscheinungen mit Vortheil bedient. In dem Mém. der Acad. von 1790 drückt er sich p. 380 hierüber so aus. »Jede Säure erfordert ein gewisses Verhältniss des Sauerstoffes im Metall, um sich damit zu vereinigen; die Salzsäure verbindet sich in der Regel nur mit sehr stark oxydirten Metallen; im ätzenden salzsauren Quecksilber scheint dieses Metall stärker oxydirt zu sein, als im salpetersauren Quecksilber.« Ich werde mir einige Bemerkungen über diese Behauptungen meines gelehrten Collegen erlauben.

Es scheint mir nicht genau gesagt, dass jede Säure [99] ein gewisses Verhältniss des Sauerstoffes in den Metallen erfordere, um sich damit zu vereinigen. Die Salpetersäure, die Schwefelsäure und die Salzsäure verbinden sich mit dem Quecksilber, von der niedrigsten bis zur höchsten Oxydation, und in Ansehung der Salzsäure ist es hauptsächlich diese Reihe von Verbindungen, worauf der Unterschied aller pharmaceutischen Präparate vom ätzenden Sublimat an bis zur Mercurial-Panacee[35]), beruht: aber darin zeigt sich ein Unterschied, dass die Verbindung der Schwefelsäure und Salpetersäure mit stark oxydirtem Quecksilber sehr schwach und viel leichter zersetzbar ist, selbst durch blosses Wasser, als die Verbindung mit Salzsäure, welche im Gegentheil sehr beständig ist.

Wenn man seine Aufmerksamkeit auf diejenigen Metalle richtet, welche fähig sind, den Sauerstoff in grosser Menge mit sich zu verbinden, dergleichen das Eisen, das Zinn und das Spiessglanzmetall sind, so bemerkt man ein ähnliches Verhalten gegen die Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure. Denn die Wirkung der beiden ersten nimmt in eben dem Verhältniss ab, in welchem die Oxydation wächst, und wird bisweilen so schwach, dass sie das zu stark oxydirte Metall gänzlich absetzen oder es gar nicht auflösen. Die Salzsäure hingegen löst sie auf und behält sie im aufgelösten Zustand, so dass man nicht unterscheiden kann, ob ihre Wirkung durch eine stärkere Oxydation geschwächt oder im Gegentheil verstärkt werde.

Es lässt sich eine wahrscheinliche Erklärung von diesem Verhalten der genannten drei Säuren geben. Der Schwefel und der Stickstoff, als Grundlagen der beiden ersten, finden sich in denselben mit Sauerstoff gesättigt, daher muss ihre abgeleitete Verwandtschaft gegen stark oxydirte Stoffe sehr

Digitized by Google

schwach sein. Die Salzsäure aber, welche nur einen geringen Antheil von Sauerstoff zu enthalten scheint, muss daher weit stärker geneigt sein, sich mit oxydirten Stoffen zu verbinden.

7. Ich habe bisher angenommen, dass sich die verschiedenen Alkalien mit einem sich niederschlagenden Metalloxyd [100] in die Säure der Auflösung theilen. Dies ist nicht geradezu auf das Ammonium anzuwenden, welches sich unter gewissen Umständen zersetzt und dadurch die Beschaffenheit der Niederschläge abändert, wie dies besonders *Fourcroy* gezeigt hat. Aber es finden in Ansehung dieser Eigenschaft gewisse Modificationen statt, welche eine besondere Aufmerksamkeit erfordern.

Bayen's Versuche haben es ausser Zweifel gesetzt, dass die Niederschläge aus den salpetersauren und salzsauren Quecksilberauflösungen eine grössere oder geringere Menge der Säure enthalten. Setzt man daher die Niederschläge aus salpetersauren Auflösungen einer hinlänglichen Wärme aus, so entbindet sich aus ihnen Salpetergas, und wenn man mit Niederschlägen aus salzsauren Auflösungen eben die Arbeit vornimmt, so sublimirt sich eine grössere oder kleinere Menge von einem unauflöslichen salzsauren Quecksilberoxyd. Ich werde zu meinen schon im vorigen hierüber vorgelegten Bemerkungen (Abschnitt 13, § 1), hier noch einige hinzufügen.

Wenn man das oxygenirte salzsaure Quecksilber zersetzt und dazu genau nur so viel kohlensaures Natron anwendet, als nöthig ist, den Niederschlag zu bewirken, so enthält der Niederschlag Salzsäure, Kohlensäure und Quecksilberoxyd im Uebermaass. Setzt man daher denselben der Wirkung der Wärme aus, so entbindet sich kohlensaures Gas und Sauerstoffgas; ungefähr die Hälfte des Quecksilbers wird reducirt; und der Ueberrest sublimirt sich in Verbindung mit der Salzsäure, die mit dem Oxyd in Verbindung geblieben war, und bildet damit das von *Bayen* beobachtete salzsaure Quecksilber. Die Flüssigkeit, welche über dem Niederschlag bleibt, giebt durch Abdampfung zuerst kohlensaures Natron und dann einen Theil Tripelsalz, in welchem das Natron vorwaltet.

Das kohlensaure Kali giebt andere Erscheinungen. Es ist nur eine geringe Menge desselben nöthig, um allen Niederschlag aus der Auflösung des ätzenden salzsauren Quecksilbers hervorzubringen; aber das Gewicht dieses Niederschlags ist noch nicht die Hälfte desjenigen, den man durch kohlen-

Digitized by Google

saures [101] Natron erhält. Wird dieser Niederschlag der Wirkung der Wärme ausgesetzt, so entbindet sich kohlensaures Gas und es sublimirt sich beinahe gänzlich in dem Zustande eines salzsauren Quecksilbers mit Mangel an Säure; nur eine sehr geringe Menge kehrt in den metallischen Zustand zurück. Die Flüssigkeit, welche über dem Niederschlag bleibt, zeigt mit Säuren kein Aufbrausen, so dass hier die sämmtliche Kohlensäure in dem Niederschlag mit dem Oxyd verbunden ist und überdies ungefähr doppelt so viel Salzsäure, als in dem durch kohlensaures Natron gemachten Niederschlag. Die Flüssigkeit giebt durch Abdampfung ein Tripelsalz, welches im Wasser auflöslicher ist, als das oxygenirte salzsaure Quecksilber. Dies Salz krystallisirt in seidenartigen Nadeln.

Das kohlensaure Ammonium verursacht ein Aufbrausen, indem es das ätzende salzsaure Quecksilber zersetzt, und man findet hernach keine Kohlensäure, weder in dem Niederschlag, noch in der überstehenden Flüssigkeit. Das Gewicht des Niederschlags beträgt ungefähr fünf Sechstheile des zersetzten Salzes. Vermischt man ihn mit Kalkerde, so entbindet sich Ammonium. Setzt man ihn dem Feuer aus, so zersetzt sich das Ammonium und man erhält nichts als Stickgas; alles Quecksilber sublimirt sich ohne Reduction; aber man sieht, dass das Quecksilber in diesem Sublimat nicht so stark oxydirt sein kann, als wenn man den durch feuerbeständige Laugensalze oder Kalkerde gemachten Niederschlag sublimirt, indem es einen Theil seines Sauerstoffes durch die Zersetzung des Ammoniums verliert. Die Flüssigkeit über dem Niederschlag enthält eine Verbindung von Quecksilberoxyd, Salzsäure und Ammonium.

Die Fällung durch ätzendes Ammonium zeigt eben die Erscheinungen, das Aufbrausen ausgenommen.

8. Richtet man seine Aufmerksamkeit auf die übrigen metallischen Auflösungen und Niederschläge, so findet man auch in ihnen leicht die charakteristischen Erscheinungen des Quecksilbers wieder, wenn man die Modificationen abrechnet, welche von den besonderen Eigenschaften eines jeden Oxyds abhängig sind. Ich glaube daher folgende Grundsätze aufstellen zu können.

1. Die Säuren wirken auf die metallischen Oxyde wie auf andere Stoffe nicht im Verhältniss der [102] blossen Verwandtschaftskräfte, sondern ihrer Masse: denn wenn ein Metall schwerauflöslich oder unauflöslich geworden ist, so kann

Digitized by Google

es doch durch ein Uebermaass von Säure aufgelöst werden oder vermittelst dieses Ueberschusses eine dauerhaftere Verbindung bilden.

2. Wenn man ein metallisches Salz zersetzt, so bewirkt das Laugensalz oder die alkalische Erde, deren man sich bedient, eine Theilung der Säure, die desto weiter schreitet, je grösser die Wirksamkeit des alkalischen Stoffes ist. Ist die metallische Verbindung schwach, so ist das Wasser hinreichend sie zu zersetzen, dann bilden sich Salze mit Uebermaass und mit Mangel an Säuren. In diesem Punkt folgen die Metalloxyde eben den Gesetzen, als andere Stoffe. Doch geschieht es bisweilen, dass die alkalische Grundlage, welche man hinzusetzt, keine Theilung der Säure bewirkt, sondern dass im Gegentheil das Fällungsmittel sich zwischen dem Metalloxyd und der Säure theilt, wie z. B. wenn man ammonisirtes Gold (Knallgold) verfertigt. Bisweilen bilden auch das Fällungsmittel, die Säure und das metallische Oxyd zwei zusammengesetzte Verbindungen, wovon die eine unauflöslich ist, die andere aber flüssig bleibt, wovon wir Beispiele in der Zersetzung des ätzenden salzsauren Quecksilbers durch Ammonium und in den oben (Forts. I, § 10. 11) beschriebenen Versuchen gehabt haben.

Es ist aber überhaupt und jetzt besonders in Rücksicht der metallischen Auflösungen zu merken, dass man in Gedanken den Stoff, welchen man unter dem Namen des Fällungsmittels anwendet, nicht von der Flüssigkeit, in welcher die Fällung vorgeht, gleichsam absondern, sondern dass man seine Aufmerksamkeit gleichförmig auf alle vorhandenen Stoffe, welche nur Verbindungen bilden können, richten müsse.

3. Die gefärbten Oxyde können ungefärbte Verbindungen bilden. Tritt aber eine solche Verbindung einen Theil der Säure, die sie enthielt, ab, so kehrt die Farbe des Oxyds in dem Maasse, wie die Säure entweicht, wieder zurück, so dass diese Farbe ein Kennzeichen des noch vorhandenen Grades der Verbindung ist, vorausgesetzt, dass kein Umstand eingetreten sei, der eine Veränderung in dem Zustande der Oxydation hätte bewirken können.

4. Die metallischen Oxyde lassen sich nicht unter einander [103] vergleichen, man müsste denn einen bestimmten Grad der Oxydation dabei zu Grunde legen. Alle Verbindungen, welche sie bilden können, sind nicht allein in Ansehung der Oxydation veränderlich, sondern auch in Ansehung des Verhält-

Digitized by Google

nisses der Säure, welche sie enthalten, ausser, wenn dies Verhältniss durch eine Krystallisation bestimmt ist. In Ansehung der Oxydation giebt es nur zwei äusserste Punkte, die man als beständig ansehen kann, den der schwächsten und den der stärksten Oxydation.

Hieraus folgt, dass die metallischen Verbindungen, in welchen das Verhältniss des Sauerstoffes und der Säure unbestimmt ist, durch Kunstwörter nur auf eine unbestimmte und schwankende Art bezeichnet werden können.

5. Die Säuren beobachten nicht einerlei Verwandtschaftsordnung in Rücksicht auf die verschiedenen Stufen der Oxydation. Es giebt Säuren, deren Verwandtschaft mit der Oxydation abnimmt, wohin die Schwefelsäure und Salpetersäure gehören; es giebt andere, wo sie mit der Oxydation sogar zuzunehmen scheint, wohin die Salzsäure gehört. Man sieht also, dass die Anmaassung, die Verwandtschaft der Metalle gegen die verschiedenen Säuren, unabhängig von allen hier vorgetragenen Betrachtungen, zu classificiren und sie als beständige Kräfte anzusehen, keinen sicheren Grund unter sich hat.

6. Wenn metallische Auflösungen mit anderen Salzen vermischt werden, so kann der Erfolg der zusammengesetzten Verwandtschaft, nach Verhältniss der angewendeten Salze verschieden ausfallen, und dies einstimmig mit dem, was oben (Abschn. XIV.) vorgetragen worden. Sowohl das Verhältniss des Sauerstoffes in einem Metalloxyd, als das Verhältniss der Säure in einer Auflösung und das Verhältniss des beigemischten Salzes haben sämmtlich auf die neuen Verbindungen, welche sich bilden, Einfluss.

Man erkennt in der chemischen Wirksamkeit der metallischen Auflösungen die Gesetze wieder, welche wir in der Wirksamkeit anderer Stoffe entdeckt haben. Doch macht die Oxydation die Verwandtschaft der Metalle, sowohl gegen die Säuren, als gegen andere Stoffe, veränderlicher und vervielfältigt [104] gleichsam in den Metallen das Vermögen, Verbindungen zu bilden. Hierdurch wird der Erfolg bisweilen so verwickelt, dass zwar eine genaue Aufmerksamkeit auf die vorliegenden Thatsachen die Umstände unterscheiden kann, welche den Erfolg bestimmten, die Theorie aber nicht im Stande ist, aus blosser Betrachtung der bekannten Eigenschaften den Erfolg vorauszusehen, wie sie dies in Ansehung anderer Stoffe leisten kann, wo das Spiel der Kräfte von einer kleineren Anzahl von Bedingungen abhängig ist.

Digitized by Google

9. Der Einfluss des Grades der Oxydation, zeigt sich auch, wenn man metallische Oxyde und Niederschläge unter einander vergleicht. *Bayen* hat die Beobachtung gemacht, dass mehrere Quecksilberniederschläge, sowie das rothe Oxyd, stark, aber doch mit ungleicher Stärke, verknallen, wenn man sie mit Schwefel vermengt der Hitze aussetzt, dass aber einige andere Niederschläge diese Eigenschaft nicht haben. Er hat uns aber keinen Grund, weder von der Erscheinung selbst, noch von der Ausnahme angegeben. Es scheint mir unzweifelhaft, dass diese Eigenschaft einiger Quecksilberoxyde und Niederschläge ihren Grund darin habe, dass der Sauerstoff derselben mehr Wärmestoff enthalte, als in der Verbindung, die er mit Schwefel bildet, d. h. in der Schwefelsäure. Der Erfolg ist daher von der Art, als bei dem salpetersauren und dem oxygenirten salzsauren Kali, nur ist er schwächer. Aber bei dem ätzenden salzsauren Quecksilber kann bloss ein gewisser Theil als nicht verbunden mit der Salzsäure angesehen werden; und bloss dieser ist es, der durch die Wirkung der Wärme reducirt wird und daher eine Verknallung bewirken könnte. Diejenigen Niederschläge also, welche so viel Salzsäure an sich halten, dass nur eine geringe Reduction durch die Hitze erfolgen kann, sind auch keiner Verknallung fähig. Von dieser Art sind wirklich die Niederschläge, welche durch ätzendes oder kohlensaures Ammonium und durch kohlensaures Kali gemacht werden.

Die von *Bayen* gemachte Entdeckung ist also der verknallenden Eigenschaft des ammonisirten Goldes und Silbers [**105**] ganz analog; aber man nimmt sie bei keinen anderen Metalloxyden und Niederschlägen wahr. Der Sauerstoff muss daher in den letzteren weit weniger Wärmestoff enthalten.

10. Diejenigen Eigenschaften, welche von der Oxydation abhängen, sind demnach bei jedem Metall im Verhältniss des Sauerstoffgehaltes verschieden. Was aber diejenigen Eigenschaften betrifft, welche von dem Zustand der Verdichtung des Sauerstoffes abhängen, so ist in ihnen der Grund solcher Erscheinungen zu suchen, die sich aus den Veränderungen, denen die Verbindungen elastischer Stoffe unterworfen sind, erklären lassen (Abschnitt XIV, § 12—15).

Digitized by Google

Anmerkungen.

Bei der in den letzten Jahren erfolgten schnellen und in gewisser Weise abschliessenden Entwicklung der Lehre von der chemischen Verwandtschaft ist die Betrachtung derjenigen Anfänge dieser Lehre, welche mit der heutigen Entwicklung den nächsten Zusammenhang haben, von besonderem Interesse. Durch die Beobachtung der Umstände, die den richtigen Anfang nicht zu der entsprechenden Entwicklung haben kommen lassen, gewinnen wir die Gesichtspunkte, von denen aus wir auch die heutigen Lehren prüfen können, um in ihnen das Dauernde von dem Vergänglichen zu scheiden, damit nicht wieder auf den verheissungsvollen Anfang, wie damals, eine Zeit fast vollständiger Unfruchtbarkeit folgen möge.

Claude Louis Berthollet, der Verfasser der vorliegenden Abhandlungen, ist am 9. November 1748 in Talloire, einem kleinen Ort bei Annecy, Savoyen, geboren, wo er auch seine erste Erziehung erhielt. Von dort ging er nach Turin, und dann etwa zwanzigjährig nach Paris, wo er die Laufbahn eines praktischen Arztes wählte und mit grossem Erfolge begann. Nach der Veröffentlichung einer wissenschaftlichen Arbeit über die Luft wurde er 1780 Mitglied der Pariser Akademie und nach einigen Jahren Commissar zur Prüfung der dem Staate vorgeschlagenen technischen Erfindungen; um die gleiche Zeit ungefähr gab er seine ärztliche Praxis auf. Nach dem Ausbruche der Revolution blieb er in ähnlicher Stellung; auch hat er sich wesentlich bei der Gründung der École normale betheiligt, an der er lange Zeit eine Professur bekleidete. Auch bei der Revolution der Chemie durch *Lavoisier* und dessen Kreis ist er eifrig thätig gewesen, und hat insbesondere Antheil an der Ausarbeitung der neuen chemischen Nomenclatur genommen, welche von so grosser Wichtigkeit für die Verbreitung der antiphlogistischen Lehre

Digitized by Google

gewesen ist. Das wichtigste Ergebniss seiner technischen Beschäftigungen war sein Werk über das Färben, in welchem die Erfindung des Bleichens mit Chlor (damals oxygenirte Salzsäure genannt) enthalten ist; er verschmähte, sich durch Patente finanzielle Vortheile aus dieser Erfindung zu sichern, und trug nur für ihre möglichst ausgiebige Verbreitung Sorge.

Von dem grössten Einflusse auf seine äusseren Schicksale war seine Bekanntschaft mit Napoleon Bonaparte, mit dem er zuerst als Mitglied der Commission in Berührung kam, welche in dem eroberten Italien die Kunstwerke auszusuchen hatte, die nach Paris geschickt werden sollten. Nach seiner Rückkunft hatte er Napoleon Vorlesungen über Chemie zu halten, und erhielt den geheimen Auftrag, die für die geplante Unternehmung nach Egypten geeigneten Gelehrten vorzuschlagen; auch hat er dann an der Organisation des »Instituts« von Cairo wesentlichen Antheil genommen, und ist immer in Napoleons unmittelbarer Nähe gewesen. Die in diesem Bande wiedergegebenen Arbeiten über die chemische Verwandtschaft sind zu dieser Zeit entstanden, als es in Cairo unmöglich war, vor die Thore zu gehen, ohne Gefahr zu laufen, von den Arabern ermordet zu werden. Nach der Rückkehr von der egyptischen Expedition beförderte ihn Napoleon zu grossen Ehren: er wurde Senator, Graf und Grossofficier der Ehrenlegion, auch wurde er nach Napoleon's Sturze durch Ludwig XVIII. zum Pair gemacht. Seine letzten Lebensjahre verbrachte er auf seinem Landsitze Arcueil bei Paris, wo er sich ein mit allen Hilfsmitteln seiner Zeit ausgestattetes Laboratorium eingerichtet hatte, in welchem unter Anderen *Gay-Lussac* sich seine wissenschaftlichen Sporen erwarb. Es diente den Arbeiten einer Gruppe der ausgezeichnetsten französischen Naturforscher*) jener Zeit, die sich unter *Berthollet*'s Leitung zu der Société d'Arcueil vereinigt hatten. Er starb daselbst am 6. November 1822.

Seinen wissenschaftlichen Nachruhm verdankt *Berthollet* wesentlich den hier wiedergegebenen Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft, welche er später zu einem zweibändigen Werke, dem berühmten Essai de statique chimique (Paris 1803) verarbeitet hat. Dieses letztere gehört zu den Werken, die sehr viel gelobt und sehr wenig gelesen worden

*) Auch *Alexander von Humboldt* gehörte dieser Gesellschaft an.

Digitized by Google

sind; denn wenn auch kein Schriftsteller auf dem Gebiete der chemischen Verwandtschaft seitdem unterlassen hat, bei jeder Gelegenheit die Bedeutung dieses Buches zu preisen, so hat es doch keinen nachweisbaren Einfluss auf die chemischen Anschauungen geübt, bis im letzten Drittel unseres Jahrhunderts die Wiederbelebung der dort niedergelegten Gedanken begann. An dieser Erscheinung sind innere und äussere Gründe Schuld gewesen. Einmal nahm die Entwicklung der Chemie unmittelbar nach dem Erscheinen der Statique chimique eine Richtung, welche der dort eingehaltenen fast vollständig entgegengesetzt war. Durch die in jene Zeit fallende Entdeckung der stöchiometrischen Gesetze (in *Berthollet*'s Werk ist eine kurze Nachricht über *Richter*'s Aequivalenzgesetz enthalten) wurde die Aufmerksamkeit so dringend auf die chemischen Verbindungen nach constanten Verhältnissen gelenkt, und die unmittelbar darauf erfolgende Veranschaulichung der hier obwaltenden Gesetze durch *Dalton*'s Atomtheorie ergab so glänzende wissenschaftliche Resultate, dass die Aufmerksamkeit von den Vorgängen nach veränderlichen Verhältnissen mit Nothwendigkeit abgelenkt werden musste. Zudem hatte sich *Berthollet* über diese Fragen in einen Streit mit seinem Landsmann *Proust* verwickelt (der die Constanz der Zusammensetzung chemischer Verbindungen vertrat), in welchem er sich zu falschen Behauptungen hinreissen liess. Diese wurden von seinem Gegner so erfolgreich widerlegt, dass dadurch auch das Vertrauen in seine richtigen Ansichten ganz erheblich erschüttert wurde. Dazu kam, dass in der That das Buch *Berthollet*'s in keiner Weise ein angenehm zu lesendes oder leicht verständliches ist. Von dem Bedürfnisse nach möglichster Allgemeinheit und »classischer« Darstellungsweise getrieben, hat *Berthollet* seinem Werke den grössten Theil der Frische und Anschaulichkeit entzogen, welche für die erfolgreiche Einführung neuer wissenschaftlicher Anschauungen so nothwendig sind, und es dadurch zu einem hochgepriesenen, aber vor lauter Hochachtung kaum je benutzten Bestandtheil der chemischen Bibliotheken gemacht.

Von diesem Tadel ist seine erste Mittheilung, welche vorstehend in deutscher Uebersetzung wiedergegeben worden ist, frei; man wird im Gegentheil alsbald durch die Unmittelbarkeit und Lebendigkeit der Darstellung gefesselt werden, und dem Verfasser gerne durch seine Darlegungen und Beschreibungen folgen. Die Arbeiten sind zuerst im Messidor des Jahres VII

Digitized by Google

(Juli 1799) vor dem Institut in Cairo gelesen und etwas später im dritten Bande der Memoiren des Nationalinstituts abgedruckt worden; gleichzeitig erschien eine Ausgabe in Buchform unter dem Titel: Recherches sur les lois de l'affinité, par le citoyen Berthollet, Paris, an IX.; auch wurden alsbald mehr oder weniger vollständige Auszüge in verschiedenen Zeitschriften veröffentlicht. Im folgenden Jahre wurde durch *Ernst Gottfried Fischer* eine sehr sorgfältig hergestellte deutsche Uebersetzung*) veröffentlicht, welcher eine grosse Anzahl Anmerkungen und Erläuterungen beigefügt wurde.

Nach dieser Ausgabe ist der vorliegende Neudruck bewerkstelligt worden; die Anmerkungen des Uebersetzers durften in Wegfall kommen. Die Paginirung in [ ] bezieht sich auf die französische Buchausgabe als die authentischste. Der Text ist nochmals mit dem Original verglichen worden; einige etwas ungewohnt gewordene deutsche Wendungen des Uebersetzers hat der gegenwärtige Herausgeber stehen lassen, da sie in erwünschter Weise den Zeitcharakter des Werkes kennzeichnen.

Ueber die wissenschaftliche Bedeutung dieser Arbeiten sind bereits einige Bemerkungen gemacht worden. Sie liegt wesentlich in dem Nachweise der Massenwirkung, der Thatsache, dass der Erfolg einer chemischen Reaction nicht allein von der Natur der Stoffe und allenfalls der Temperatur allein abhängt, wie bis dahin angenommen worden war, sondern auch durch die Mengenverhältnisse der Stoffe bestimmt wird. Hierdurch wird bewirkt, dass durch passende Veränderung der Mengen gewisse bekannte Reactionen völlig umgekehrt werden können. Als unmittelbare Folgerungen aus dem Princip der Massenwirkung tritt die Berücksichtigung des Aggregatzustandes der vorhandenen oder entstehenden Stoffe und der Nachweis auf, dass durch diesen Umstand die Ergebnisse vieler Reactionen in viel höherem Maasse beeinflusst werden, als durch die eigentliche »Verwandtschaft«. Solche Stoffe nämlich, welche sich fest niederschlagen oder gasförmig entweichen, können an der Massenwirkung nicht mehr Theil nehmen, und es gehen dann die Reactionen vor sich, welche durch die Wirkung der übrigen, im Reactionsgebiet verbleibenden Stoffe gefordert werden.

Dies sind die grundlegenden und dauernden Gedanken in

*) *Claude Louis Berthollet*, über die Gesetze der Verwandtschaft in der Chemie. Berlin bei *C. C. Nauck*, 1802.

Digitized by Google

Berthollet's Arbeit. Dass bei dem Vordringen in dieses ungekannte Gebiet auch Irrthümer unterlaufen mussten, war schwerlich zu vermeiden. Einer dieser Irrthümer war die Parallelisirung der Affinität der Säuren und ihrer Sättigungscapacität; man wird ihn sehr verzeihlich finden, wenn man sich vergegenwärtigt, dass damals eben erst das Gesetz der proportionalen Sättigungscapacitäten von *Richter* entdeckt worden war.

Zwar ist *Berthollet* selbst diesem Gesetze sehr nahe gekommen (vgl. S. 52) und er erwähnt sogar, dass etwas derartiges von *Richter* ausgesprochen worden sei, dass er aber *Richter*'s Arbeiten nicht kenne. Auch dieser Umstand ist später beseitigt worden, denn bei Gelegenheit seiner Uebersetzung hat *Fischer* eine kurze Darstellung der *Richter*'schen Lehre (mit einer wichtigen Vereinfachung) eingeschaltet, welche *Berthollet* später seiner Statique chimique in einer Anmerkung beigefügt hat.

Indessen vermochte er sich nicht zu dem vollen Verständniss der ausserordentlichen Bedeutung dieses Gesetzes durchzuarbeiten, und begnügte sich mit dem Hinweis auf dasselbe, ohne die ihn unmittelbar angehenden Schlüsse daraus zu ziehen. Man wird nicht fehl gehen, wenn man diese Zurückhaltung seinem Gefühle zuschreibt, dass die sachgemässe Berücksichtigung von *Richter*'s Entdeckungen für ihn nicht viel weniger bedeutet hätte, als die Umarbeitung des grösseren Theils seines Werkes.

Von dem anderen Irrthume, der Leugnung der Verbindungen nach constanten Verhältnissen, ist bereits die Rede gewesen; er ist für den unmittelbaren Erfolg von *Berthollet*'s Lehre noch verhängnissvoller geworden.

1) *Zu S. 3.* Die Bemerkung, dass die chemischen Erscheinungen erfahrungsgemäss nur modificirte Wirkungen der Verwandtschaft seien, zeigt, wie schwer es ist, den Thatsachen gegenüber einen unvoreingenommenen Standpunkt zu gewinnen. Denn dieser Satz ist nicht das Ergebniss der Erfahrung, sondern umgekehrt eine hypothetische Form, die Erfahrung darzustellen. Die Auffassung der chemischen Verwandtschaft als einer Kraft im mechanischen Sinne galt indessen damals als vollkommen selbstverständlich, und war *Bergman* ebenso eigen, wie dessen grossem Gegner *Berthollet*. Die ganz entgegengesetzte Art der Schlüsse, welche beide aus der gleichen Annahme zogen, zeigt indessen, dass die Beschaffenheit dieser

Digitized by Google

Annahme in letzter Linie gleichgültig war; allerdings hätte es *Berthollet* einige Schwierigkeiten gemacht, wenn er versucht hätte, die von ihm vielfach benutzte Analogie der chemischen Verwandtschaft mit mechanischen Kräften exact durchzuführen. Zum Glück für die Wissenschaft war bei *Berthollet* der chemische Sinn stärker entwickelt, als der mathematisch-mechanische, so dass zwar seine Analogie nicht sehr gut war, wohl aber die Anschauung, die er vom Wesen der chemischen Vorgänge sich bildete, mit der Wahrheit sehr nahe zusammentraf.

2) *Zu S. 5.* Für das sehr wichtige Product aus der Menge und der Stärke der chemischen Verwandtschaft führt hier *Berthollet* das Wort Masse ein, und es ist zum Verständniss des Folgenden wichtig, sich zu merken, dass mit Masse immer nur dies Product gemeint ist, und nicht etwa der gegenwärtige mechanische Begriff der Masse. Man hat, um diesen Unterschied zu kennzeichnen, an Stelle des einfachen Wortes Masse die Bezeichnung chemische Masse (*Fischer*) oder chemisches Moment (*Kopp*) vorgeschlagen und angewendet. In dem Texte dieser Abhandlung wird der ursprüngliche Ausdruck beibehalten werden.

3) *Zu S. 10.* Diese Stelle hat viele Commentare hervorgerufen und ist gelegentlich in der älteren Litteratur als ein Irrthum *Berthollet*'s bezeichnet worden. Thatsächlich ist die Darlegung vollkommen richtig, und sie enthält die wichtige und bis in unsere Tage gelegentlich übersehene Ueberlegung, dass das schliessliche Gleichgewicht nicht von den ursprünglich in die Reaction gebrachten, sondern von den nach vollendeter Reaction gegenwärtigen Stoffen und ihren relativen Mengen abhängt. Darauf bezieht sich die Erinnerung, dass man die »neutralisirten« Antheile der Stoffe als unwirksam betrachten müsse.

4) *Zu S. 14.* Es sind Krystalle von Alaun gemeint. Die nachfolgenden Darlegungen zeigen, dass *Berthollet* zwar mit dem Alkaligehalt des Alauns bekannt war, nicht aber damit, dass auch mit Ammoniumsulfat Alaun gebildet werden kann.

5) *Zu S. 14.* Diese Vermuthung ist irrthümlich, denn auch die reine Thonerde ist in Alkalien löslich.

6) *Zu S. 15.* Zum Verständniss dieser Darlegungen ist zu erinnern, dass die einfachen Gesetze für den Druck gemengter Gase und Dämpfe, die wir *Dalton* verdanken, erst etwas später der Wissenschaft mitgetheilt wurden. Die zu

Digitized by Google

jener Zeit allgemein angenommene Ansicht war die, dass sich die Flüssigkeiten in der Luft auflösen, wie ein Salz in Wasser, wenn sie verdampfen; *Berthollet* fügt seiner Auffassung gemäss, nach welcher physikalische und chemische Zustandsänderungen sich nicht wesentlich unterscheiden, noch die Annahme einer besonderen zwischen der Luft und dem Dampfe bestehenden Verwandtschaft hinzu, die ihn freilich zu einigen Fehlschlüssen verleitet.

7) *Zu S. 16* die Bemerkung, dass die übrigbleibenden Antheile eines aufgelösten Stoffes mit um so grösserer »Kraft« zurückgehalten werden, je weniger davon übrig ist, hat sich in der Folge als von grösster Tragweite erwiesen.

8) *Zu S. 18. Berthollet* hat hier einen ganz richtigen und fruchtbaren Gedanken nicht ganz zu Ende gedacht. In der That lässt sich die Ueberlegung dahin erweitern, dass alle Stoffe, auch die sogenannten unlöslichen, nur durch die Menge, welche in Lösung geht, wirken; denn absolut unlöslich ist kein einziger Stoff. Auch schwankt *Berthollet* einigermaassen in seinen Ansichten über den Sättigungszustand einer Lösung in Bezug auf einen festen Körper, indem er ihn zuweilen als wesentlich unabhängig von der Menge des festen Körpers ansieht, andererseits durch eine anscheinende Consequenz seiner allgemeinen Anschauungen dazu gezwungen wird, einen Einfluss der Masse auch hier zuzugeben. Erst ziemlich viel später ist durch *Gay-Lussac* (Ann. ch. ph. **11**, 296. 1819) nachgewiesen worden, dass das Gleichgewicht ganz unabhängig von den relativen und absoluten Mengen der beiden Bestandtheile der Lösung ist, so lange nur fester Stoff überhaupt neben der Lösung vorhanden ist.

9) *Zu S. 19.* Hier findet sich das Princip der Massenwirkung, wie es sich gegenwärtig als richtig bewährt hat, völlig klar ausgesprochen.

10) *Zu S. 22.* Hier tritt die oben (Anm. 8) erwähnte Unsicherheit über das Sättigungsgesetz wieder zu Tage, indem *Berthollet* die Erscheinung der Uebersättigung nicht klar genug von der der Sättigung zu trennen weiss; dieser Mangel macht sich auch alsbald in der versuchten Erklärung der Erscheinungen geltend.

11) *Zu S. 28. Berthollet* war durchaus ein Anhänger der Lehre von der stofflichen Natur der Wärme; somit ist es sachgemäss, das vom Uebersetzer gewählte Wort Wärmestoff für Calorique beizubehalten. Das Capitel enthält eine Anzahl

Digitized by Google

richtiger und scharfsinniger Auseinandersetzungen über die Wirkung der Wärme und ist ein gutes Beispiel dafür, dass ein guter Kopf auch mit einer schlechten Theorie richtige Ergebnisse zu erzielen vermag. Den Mittelmässigen, der nicht durch ein ausgebildetes Gefühl für das Richtige gegen Irrthümer geschützt ist, führt eine solche Theorie allerdings um so leichter auf Irrwege.

12) *Zu S. 29.* Diese Angabe ist nicht richtig; die Dissociation des Calciumcarbonats erfolgt bekanntlich bei gegebener Temperatur unter constantem Dissociationsdruck. *Berthollet* ist hier wieder der gleichen irrthümlichen Auffassung der Massenwirkung unterlegen, auf die in der Anmerkung 10 bereits hinzuweisen war. Das zweite Beispiel mit dem Thon ist dagegen richtig.

13) *Zu S. 29.* Die hier gegebenen wichtigen Betrachtungen haben bis auf den heutigen Tag ihre Geltung behalten und bilden vortreffliche Beispiele für den Unterricht.

14) *Zu S. 30.* Der Widerspruch, welcher zwischen dem den chemischen Vorgang einerseits befördernden, andererseits der chemischen Verwandtschaft zuwiderwirkenden Einfluss der Wärme besteht, hat von jeher die Aufmerksamkeit angeregt. Die Erklärung, welche *Berthollet* hier giebt, ist nicht befriedigend. Es sind zwei verschiedene Dinge mit einander vermischt worden, welche erst eine viel spätere Zeit auseinanderzuhalten gewusst hat: der Einfluss der Wärme auf die Geschwindigkeit der Reactionen und der auf das Gleichgewicht. Der erste ist ungemein gross, in dem Sinne, dass alle Reactionsgeschwindigkeiten schnell mit steigender Temperatur zunehmen. Auf das Gleichgewicht hat die Wärme einen viel geringeren Einfluss, der nach verschiedener Richtung sich bethätigt, und meist, wenn auch keineswegs immer zu einer zunehmenden Zersetzung mit steigender Temperatur führt. Nur auf diesen zweiten Umstand beziehen sich die Darlegungen *Berthollet*'s.

15) *Zu S. 30.* Die Annahme einer »Cohäsionskraft« bei Gasen wird in dem hier gebrauchten Sinne gegenwärtig nicht aufrecht erhalten, vielmehr rührt die gleichförmige Vertheilung oder Diffusion der Gase (an deren Entdeckung *Berthollet* selbst einen wesentlichen Antheil hat) gerade daher, dass sich Gase, die chemisch nicht aufeinander wirken, gegenseitig nicht in ihrer Eigenschaft, jeden dargebotenen Raum gleichförmig zu erfüllen, beeinflussen.

Digitized by Google

16) *Zu S. 36.* Auf diese scharfsinnigen Darlegungen ist besonders aufmerksam zu machen. Mit grosser wissenschaftlichen Ehrlichkeit betont *Berthollet*, wie man seine Theorie gegen seine eigenen Versuche in gewissem Sinne geltend machen könne, und zeigt den Weg, solche Zweifel zu beantworten.

17) *Zu S. 40* und 19) *Zu S. 43.* An dieser Stelle erscheinen die Schwierigkeiten, welchen *Berthollet* in seiner Theorie bezüglich der Sättigungserscheinungen begegnete, und die theilweise schon in der Einleitung (S. 104) berührt worden sind. Während er zunächst die Mengen des sättigenden Stoffes, welche gleiche Mengen der zu vergleichenden Stoffe sättigen, als Maass für die Verwandtschaft zu nehmen geneigt ist, erklärt er später (S. 43), dass dies nicht anginge, weil die aufeinander wirkenden Stoffe durch den Neutralisationsvorgang verändert würden. In der That besteht hier eine erhebliche Schwierigkeit, die erst durch die unseren Tagen angehörige Theorie der elektrolytischen Dissociation für den hier vorliegenden Fall der Reaction zwischen Säuren und Basen in wässeriger Lösung principiell gehoben worden ist.

18) *Zu S. 41.* Auch diese Darlegung bezieht sich auf die gleiche Schwierigkeit, welche in der vorigen Anmerkung berührt worden ist; sie ist ein werthvolles Zeichen für die Energie des Denkens, mit der sich *Berthollet* in seine Aufgabe zu versenken wusste.

19) Siehe Anmerkung 17.

20) *Zu S. 44.* Die hier folgenden Auseinandersetzungen sind besonders interessant als Beispiele, an denen *Berthollet* die Tragweite und Ausgiebigkeit seiner Grundanschauungen erweisen konnte. Wie man sieht, hat er seine Aufgabe fast überall in vollkommen befriedigender Weise gelöst und hat sich nicht nur seiner Zeit, sondern auch mindestens einem weiteren halben Jahrhundert gegenüber als der überlegenere Denker gezeigt.

21) *Zu S. 52.* Wir sehen hier wieder *Berthollet* in ganz nahe Berührung mit dem Aequivalenzgesetz von *Richter* kommen. Nur hat er, anstatt aus der Fortdauer der Neutralität nach der Vermischung auf das Stattfinden einfacher Beziehungen zwischen den Mengen der sich gegenseitig neutralisirenden Säuren und Basen zu schliessen, vielmehr den Schluss gezogen, dass sie sich überhaupt nicht mit einander umsetzen, und nur eine Verbindung der neutralen Salze unter einander bilden. Offenbar lässt sich diese Auffassung für die

Digitized by Google

ganz analogen Vorgänge, bei denen eine Fällung unter Verwechselung der Basen eintritt, nicht festhalten, und *Berthollet* hätte auch seinerseits, wenn er das vorliegende Problem mit genügender Energie durchgedacht hätte, auf das fragliche Gesetz kommen müssen.

22) *Zu S. 53.* Diese Darlegungen haben bis auf unsere Zeit ihre Geltung behalten und unterliegen nur geringen Ausnahmen, die von der Bildung complexer Verbindungen bedingt sind.

23) *Zu S. 54.* Eine solche Erscheinung, wie sie *Berthollet* hier erwähnt, ist nicht bekannt. Vermuthlich handelt es sich hier um eine Fällung von Magnesia durch basisches Chlorcalcium. Die von *Berthollet* gegebene Erklärung hat jedenfalls keinen Anspruch auf Richtigkeit.

24) *Zu S. 60.* Die hier beschriebenen Erscheinungen, welche mit saurer Silbernitratlösung noch viel auffälliger stattfinden, rühren daher, dass das Eisen in den »passiven« Zustand geräth, in welchem es elektromotorisch ungefähr wie Platin wirkt, und daher auch die »edlen« Metalle nicht fällt. Ueber die Ursache dieses Zustandes sind die Meinungen noch einigermaassen getheilt, wenn auch die Annahme die haltbarste ist, dass es sich um einen dünnen Ueberzug eines in Säuren unlöslichen Oxydes handelt.

25) *Zu S. 61.* Die hier beschriebenen Erscheinungen werden durch die Mitwirkung galvanischer Vorgänge verwickelt, so dass ihre Aufklärung durch rein chemische Betrachtungen nicht möglich ist. Bemerkenswerth ist die durch neuere Untersuchungen bestätigte Thatsache, dass gleichzeitig mit dem Silber messbare Mengen Kupfer aus der beide Metalle enthaltenden Lösung durch Kupfer niedergeschlagen werden. Es kommt hier zweifellos die »Fällung eines Metalles durch sich selbst«, d. h. die elektrolytische Wirkung einer Concentrationskette in Frage, vermöge deren zwei verschieden concentrirte, durch einen Leiter von metallischem Kupfer und ausserdem durch unmittelbare Berührung verbundene Kupferlösungen von verschiedener Concentration einen Strom hervorrufen, durch welchen in der verdünnteren Lösung Metall aufgelöst, in der concentrirteren solches abgeschieden wird.

26) *Zu S. 64.* Die hier vorgebrachten Ueberlegungen sind zwar streng im System gedacht, und auch in vielen Fällen zutreffend; doch können sie heute nicht mehr als allgemein gültig anerkannt werden. Sie gelten indessen, wenn man den

Digitized by Google

Begriff der Verbindung auf solche Verbindungen beschränkt, welche im Stande sind, sich freiwillig aus den Bestandtheilen zu bilden. Ersetzt man dann den Begriff der Verwandtschaftskraft durch den der freien Energie, so lässt sich allerdings der Grundgedanke von *Berthollet*'s Darlegungen dahin aufrecht erhalten, dass in allen freiwillig entstehenden Verbindungen die freie Energie kleiner sein muss, als sie in den Bestandtheilen war.

27) *Zu S. 66.* Oxygenirte Salzsäure ist Chlor, kann also keinen Sauerstoff ausscheiden. Dass *Berthollet* doch von einer solchen Ausscheidung spricht, rührt daher, dass er ausschliesslich die bei Gegenwart von Wasser verlaufenden Vorgänge im Auge hat, bei denen das Chlor unter Uebergang in Salzsäure allerdings aus dem gleichzeitig zersetzten Wasser Sauerstoff ausscheidet. Oxygenirtes salzsaures Kali ist Kaliumchlorat; die Bemerkung, dass in diesem der Sauerstoff viel fester gebunden ist, als im Kaliumhypochlorit (auf welches der Vergleich sich thatsächlich bezieht), ist völlig zutreffend, da dieses sich freiwillig in das Chlorat verwandelt.

28) *Zu S. 70.* Hier wird wieder die Sättigungscapacität mit der Stärke der chemischen Verwandtschaft in Parallele gesetzt. Es ist schon früher (Anm. 17) auf das Schwanken hingewiesen worden, welches sich in Bezug auf diese Frage bei *Berthollet* zeigt.

29) *Zu S. 73.* Die Stelle ist in doppelter Hinsicht bemerkenswerth. Einmal als ein weiteres Zeugniss dafür, wie nahe *Berthollet* an der Entdeckung des Aequivalenzgesetzes hinstreifte. Sodann aber fällt die Zähigkeit auf, mit welcher er an der Hypothese von der Stoffnatur der Wärme festhielt, so dass er sogar die widerlegenden Versuche von *Rumford* aus einem Grunde bekämpft (vgl. die Anmerkung unter dem Text), welchen wir jetzt schwerlich als bindend anerkennen werden.

30) *Zu S. 76.* Mit dem Vorstehenden schliesst die erste und Hauptabhandlung unseres Verfassers. Die Abschnitte, welche hier und S. 90 beginnen, sind spätere Arbeiten, welche einzelne besondere Fragen betreffen, in Bezug auf die Principien aber nichts hinzufügen.

Der erste dieser Zusätze: »Von dem Einfluss der Quantitäten etc.« behandelt eine Frage, die erst in unserer Zeit einigermaassen befriedigend erledigt worden ist: die Frage nach der Beschaffenheit der Salze, die aus einem Gemisch auskrystallisiren. Auch hier bewährt sich der allgemeine

Digitized by Google

Grundsatz, dass das schwerlöslichste Salz zunächst erscheint, wie sich aber im übrigen die Bestandtheile ordnen, lässt sich nicht eindeutig voraussagen. Die allgemeine Beantwortung dieser Frage ist durch die Theorie der »condensirten Zustände« *van't Hoffs* und im Anschluss an die *Gibbs*'sche Phasenregel von *Bakhuis Roozeboom* und seinen Schülern gegeben worden; sie kann hier nicht entwickelt werden, sondern es muss ein Hinweis auf die in den verschiedenen Bänden der Zeitschrift für physikalische Chemie enthaltenen Arbeiten genügen.

31) *Zu S. 89.* Auch hier streift *Berthollet* die Aequivalenzfrage, und man sieht deutlicher, was ihn von dem Schlusse zurückgehalten hat, den gezogen zu haben das Verdienst *Richter*'s ist: der Mangel an Uebereinstimmung zwischen den Zahlenergebnissen der vorhandenen Analysen und den Forderungen jenes Schlusses. Man erkennt hieraus, dass es zuweilen weise sein kann, den »anerkannten« Angaben der zeitgenössischen Wissenschaft kein Vertrauen zu schenken.

32) *Zu S. 92.* An dieser Stelle lässt sich sehr deutlich beobachten, wie *Berthollet* geneigt wird, seinen allgemeinen Ansichten zuliebe die Thatsachen in einem nicht ganz ungetrübten Lichte zu sehen. Thatsächlich ist das Verhalten der Gemenge der beiden Arten Quecksilbersalze, die wir heute als Mercuro- und Mercurisalze unterscheiden, genau das, welches man von einem Gemenge, nicht von einer Verbindung zu erwarten hat.

33) *Zu S. 93.* Der Bürger *Gay* ist der später so berühmt gewordene *Gay-Lussac*, dessen Name wohl hier zum ersten Male in der Wissenschaft erscheint.

34) *Zu S. 94.* Vgl. Anm. 32. Thatsächlich erhält man bei den beschriebenen Versuchen nur Quecksilberchlorür, welches nur dann salpetersäurehaltig ist, wenn man es nicht genügend ausgewaschen hat.

35) *Zu S. 96.* Mercurial-Panacee ist Quecksilberchlorür.

Leipzig, Dec. 1895.

W. Ostwald.

Digitized by Google

UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06577 8311

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Digitized by Google